BHS II J61-1

<36630115210015

<36630115210015

Bayer. Staatsbibliothek

# AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

# ORGANISCHEN CHEMIE.

VON

DR. HERMANN KOLBE,

ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Marburg.

ZUGLEICH

ALS DRITTER UND VIERTER BAND

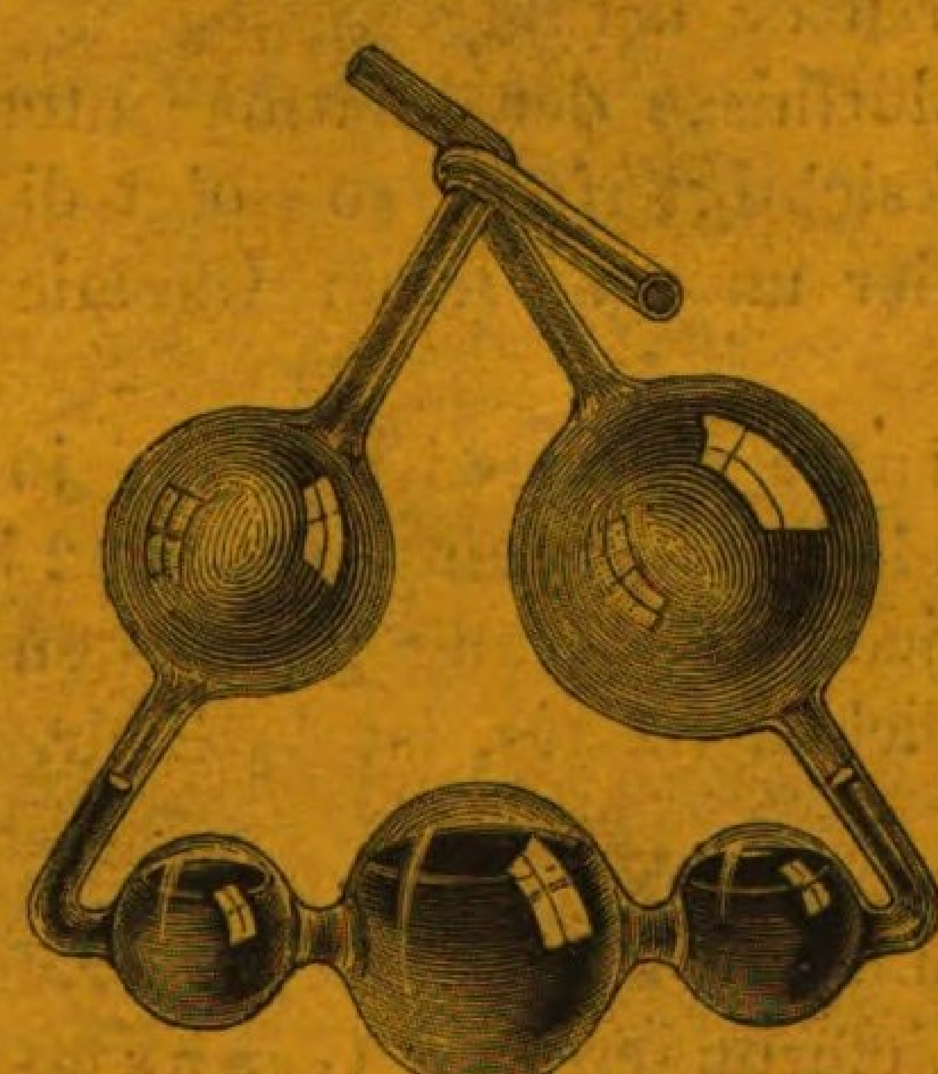
ZU

GRAHAM-OTTO'S

## AUSFÜHRLICHEM LEHRBUCH

DER

## CHEMIE.



BIBLIOTHEK DER K.B. GENERAL BERGW. U. SALINEN ADMINISTR.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

IN ZWEI BÄNDEN.

ERSTER BAND.

ERSTE UND ZWEITE LIEFERUNG.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1854.

II 12 / 61

II 7 / 61

955 1/2

BHS II J 61-1

# Ankündigung.

---

Professor Dr. Kolbe hat sich auf den Wunsch des Medicinalraths Professor Dr. Otto, dessen Zeit sowohl durch Berufsgeschäfte, wie durch seine übrigen rühmlichst bekannten literarischen Arbeiten übermässig in Anspruch genommen ist, um so lieber bereit erklärt, den organischen Theil des Graham-Otto'schen Lehrbuches der Chemie zu bearbeiten, als er aus Erfahrung weiss, wie sehr ein grösseres Lehrbuch der organischen Chemie gegenwärtig ein allgemeines Bedürfniss geworden ist.

Es muss jedoch hierbei ausdrücklich bemerkt werden, dass Professor Kolbe's Arbeit eine durchaus selbstständige und nach eigenem Plane ausgeführte ist, welche nur durch die äussere Verbindung mit der Graham-Otto'schen unorganischen Chemie zusammenhängt, mit der in England erschienenen organischen Chemie von Graham aber nicht in der mindesten Beziehung steht. Sie wird den dritten und vierten Band für alle drei Auflagen des Graham-Otto'schen Lehrbuches der Chemie bilden.

Professor Kolbe's Lehrbuch der organischen Chemie ist nicht bloss dazu bestimmt, den Anfänger in die Wissenschaft einzuführen, sondern es soll auch zugleich dem schon Erfahrenern eine allgemeine Uebersicht über den Stand der heutigen organischen Chemie geben, ihn zum eigenen Urtheil anregen und zur Anstellung selbstständiger Versuche befähigen.

Wenn ausserdem die Bedürfnisse der Pharmaceuten und Mediciner so weit wie thunlich besonders berücksichtigt sind, so folgt dieses Lehrbuch hierin der Richtung, welche bereits in der unorganischen Chemie von Otto mit seltenem Geschick eingeschlagen ist.

Das Werk wird zwei Bände umfassen und soll in Lieferungen von 6 Bogen, so oft als thunlich auch in Doppellieferungen von 12 Bogen erscheinen, welche sich rasch folgen. Der Preis jeder Lieferung grössesten Octavformates und compressen, aber klaren und deutlichen Satzes, ist $\frac{1}{2}$ Thlr.

---

Zugleich machen wir bekannt, dass wir unserer Zusage gemäss, die früher erschienenen beiden ersten Lieferungen von Graham-Otto's organischer Chemie, gegen die jetzt erscheinenden beiden ersten Lieferungen von Kolbe's organischer Chemie, ohne weitere Entschädigung in der Weise umzutauschen bereit sind, dass uns die Käufer der Ersteren die beiden Lieferungen durch die Buchhandlung, von welcher sie die Fortsetzungen zu beziehen wünschen, zurücksenden, und dafür die beiden ersten Lieferungen der Letzteren ohne Berechnung empfangen. Wir glauben in dieser Weise unserer Verpflichtung gegen das betreffende Publikum vollkommen zu genügen, indem wir an Stelle des unvollendet gebliebenen Werkes die entsprechenden Lieferungen des Werkes gratis gewähren, welches jenes ersetzen soll.

Braunschweig, April 1854.

Friedrich Vieweg und Sohn.
Eduard Vieweg.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

GRAHAM-OTTO'S

AUSFÜHRLICHES

# LEHRBUCH DER CHEMIE.

DRITTE UMGEARBEITETE AUFLAGE.

DRITTER BAND.

---

# ORGANISCHE CHEMIE

VON

DR. HERMANN KOLBE,
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Marburg.

BIBLIOTHEK

---

MIT ZAHLREICHEN IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

---

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1854.

# AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

# ORGANISCHEN CHEMIE.

VON

DR. HERMANN KOLBE,

ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Marburg.

IN ZWEI BÄNDEN.

ERSTER BAND.

BIBLIOTHEK DER K.B.GENERAL BERGW.U.SALINEN ADMINISTR.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1 8 5 4.

Das Uebersetzungsrecht ist vorbehalten.

# Vorwort.

Das vorliegende Werk ist ursprünglich bestimmt, zu dem Lehrbuch der Chemie von Graham-Otto, von dessen unorganischem Theil in rascher Aufeinanderfolge drei Auflagen erschienen sind, die Fortsetzung zu bilden. Da die Ausarbeitung dieser verschiedenen Auflagen und vielfache andere Berufspflichten die Thätigkeit des Medicinalraths Prof. Otto so sehr in Anspruch nahmen, dass ihm für die Bearbeitung des organischen Theils nicht die nöthige Musse blieb, so hegte derselbe im Einverständniss mit dem Verleger schon seit längerer Zeit den Wunsch, dass ein Anderer das Werk durch Abfassung der noch fehlenden organischen Chemie beendigen möchte. Ich habe mich dieser Aufgabe um so lieber unterzogen, als gegenwärtig mehr denn je ein Bedürfniss nach einem grösseren Lehrbuch der Chemie vorhanden ist.

Diese Arbeit ist übrigens eine durchaus selbstständige und nach eignem Plane ausgeführte, welche nur durch die äussere Verbindung mit der Graham-Otto'schen unorganischen Chemie zusammenhängt, mit der in England erschienenen organischen Chemie von Graham aber nicht in der mindesten Beziehung steht.

Hinsichtlich der Darstellung des Gegenstandes bemerke ich, dass mir das Lehrbuch der Chemie von Berzelius als Vorbild gedient hat. Ich habe, wie er, vorzugsweise den erzählenden Styl gewählt, und mich besonders bemüht, die Beschreibungen der Be-

reitungsmethoden bei den wichtigeren organischen Verbindungen in ihren Details so deutlich und ausführlich zu geben, dass der Anfänger in den Stand gesetzt wird, selbstständig darnach zu verfahren. Es schien mir deshalb auch zweckmässig, die Form und Zusammenstellung der Apparate hie und da durch Illustrationen zu veranschaulichen, zu deren Herstellung der Verleger seine reichen Hülfsmittel bereitwilligst zur Disposition gestellt hat.

Anstatt, wie es gewöhnlich geschieht, die analytischen Methoden gleich zu Anfang zu erörtern, habe ich es vorgezogen, ihre Beschreibung dem Lehrbuch als Anhang anzufügen, weil der Lernende meist erst dann anfängt, Interesse dafür zu gewinnen, nachdem er sich mit dem Material selbst bekannt gemacht hat. Nach kurzen einleitenden allgemeineren Betrachtungen, so weit sie zum Verständniss des Nachfolgenden unentbehrlich sind, bin ich gleich zu dem speciellen Theil übergegangen.

Ich habe in jenem einleitenden Theil schon meinen wissenschaftlichen Standpunkt bezeichnet. Indem ich die Radikaltheorie als das sicherste Fundament des heutigen Lehrgebäudes der Chemie betrachte, bekenne ich mich zugleich als Anhänger der conservativen Partei unserer Wissenschaft, welche an dem, was sich bewährt hat, so lange festhält, bis sich etwas Besseres an die Stelle setzen lässt, und welche mit Vorsicht und strenger Kritik prüft, ehe sie neuen Hypothesen Eingang gestattet. — In entgegengesetzter Richtung haben sich in den letzten Decennien mit wenigen rühmlichen Ausnahmen besonders französische Chemiker durch das Streben hervorgethan, das Bestehende über den Haufen zu stürzen, und auf Grund vereinzelter Beobachtungen neue Hypothesen aufzubauen, welche, weil sie der umsichtigen wissenschaftlichen Begründung entbehrten, nach der Reihe meist eben so bald wieder aufgegeben worden sind. Je weniger diese Theorien inneren Gehalt besitzen, desto mehr pflegen sie mit dem Schein der Unfehlbarkeit ausgestattet zu werden, wodurch besonders der Anfänger und weniger Erfahrene sich so leicht bestechen lässt.

Aus diesem Grunde schien es mir angemessen, in einem besonderen Capitel „geschichtliche Bemerkungen zur Radikaltheorie“

(S. 31 ff.) die wichtigsten jener Theorien etwas ausführlicher zu besprechen, als man es vielleicht in einem Lehrbuch erwartet. Ich halte mich dadurch der Mühe und Verpflichtung überhoben, ihrer später weiter zu gedenken. Minder wichtige glaubte ich ganz mit Stillschweigen übergehen zu dürfen.

Bei Abfassung eines chemischen Lehrbuchs ist eine gewisse Selbstüberwindung erforderlich, um nicht Hypothesen, welche man selbst für die wahrscheinlich richtigen hält, die aber noch der weiteren Begründung bedürfen, zu bevorzugen. Ich habe mich bestrebt, nicht in diesen Fehler zu verfallen, aber ich habe es nicht eben so über mich vermocht, wie es in einem neueren Werke (*Traité de Chimie organique*, *par Charles Gerhardt*) geschehen ist, Ansichten in den Vordergrund zu stellen, welche von dem Verfasser selbst für falsch gehalten werden.

Marburg, im Mai 1854.

H. Kolbe.

[illegible] jenen „Theorien“ etwas ausführlicher zu besprechen, als man es vielleicht in einem Lehrbuche erwartet. Ich habe mich dadurch der Mühe und Verpflichtung überhoben, diese später weiter zu verfolgen. Minder Wichtiges glaubte ich [illegible] zu dürfen.

Die Abfassung eines chemischen Lehrbuchs ist eine gewisse Selbstüberwindung erforderlich, um nicht Hypothesen, welche man selbst für [illegible] hält, [illegible] Begründung behalten, zu übertragen. Ich habe mich bemüht, nicht in diesen Fehler zu verfallen, aber ich habe es nicht [illegible] [illegible] Werke [illegible] [illegible] Ansichten in den Vordergrund zu stellen, welche von [illegible] gesehen werden.

Marburg, im Mai 1868.

H. Kolbe.

# Organische Chemie.

# Allgemeine Betrachtungen.

## Gegenstand der organischen Chemie.

Die Unterscheidung zwischen unorganischen und organischen chemischen Verbindungen hat ihren Ursprung in der vor nicht sehr langer Zeit allgemein verbreiteten Vorstellung, dass die Verbindungen, welche die Organe der Thier- und Pflanzenkörper zusammensetzen, oder von diesen Organen selbst gebildet werden, einer ganz besonderen, ausschliesslich den lebenden, organisirten Wesen innewohnenden, räthselhaften Kraft, der sogenannten Lebenskraft, ihre Entstehung verdanken. Das Misslingen früherer Versuche, durch den Organismus erzeugte chemische Verbindungen aus ihren Elementen künstlich zusammenzusetzen, und die fast allen Körpern organischen Ursprungs eigenthümliche leichte Zersetzbarkeit, die sich besonders deutlich in den Gährungs- und Verwesungserscheinungen Kund giebt und bei Anwendung höherer Temperaturen mit dem Verkohlungsprocess endigt, haben nur zur Befestigung der Ansicht dienen können, dass jene ganz besonderen und anderen Verbindungsgesetzen unterworfen seien, als denjenigen, welche die unorganische Natur beherrschen. Allgemein hatte die Ueberzeugung Raum gewonnen, dass man nicht eher dahin gelangen werde, organische Verbindungen künstlich darzustellen, bis man die Organe selbst, durch die sie erzeugt werden, mit ihren durch die Lebenskraft bedingten Functionen künstlich hervorzubringen im Stande sein werde, ein Problem, dessen Lösung noch jetzt für unerreichbar gehalten wird.

Hierdurch war zugleich eine naturgemässe Grenzlinie gegeben für die Scheidung der Stoffe der unbelebten Natur von denen organischen Ursprungs, zu welchen letzteren man noch die durch künstliche Metamorphosen daraus abgeleiteten chemischen Verbindungen gezählt hat, welche den Producten der totalen Zerstörung voraufgehen.

Epochemachend und folgenreich für unsere Ansichten über die Natur der organischen Verbindungen war daher die im Jahre 1828 von Wöhler gemachte Entdeckung, dass der Harnstoff, den man früher nur als Product des thierischen Organismus kannte, auf sogenanntem künstlichen

Wege fast unmittelbar aus seinen Elementen zusammengesetzt werden kann. Mit dieser wichtigen Entdekung, welcher bald darauf noch mehrere ähnliche gefolgt sind, war die natürliche Scheidewand, welche bis dahin die organischen Verbindungen von den unorganischen trennte, gefallen; man konnte den bisherigen Principien gemäss den Harnstoff nicht mehr der organischen Chemie ausschliesslich angehörend betrachten, und einer Classification der chemischen Verbindungen in organische und unorganische — in der früheren Bedeutung — fehlte daher der naturgemässe Grund.

Die ganz eigenthümliche chemische Natur, wodurch fast sämmtliche Körper organischen Ursprungs sich vor den unorganischen Stoffen auszeichnen, macht gleichwohl bei Aufstellung eines Lehrgebäudes der Chemie immer noch im hohen Maasse das Bedürfniss fühlbar, jene auch fernerhin von diesen getrennt zu behandeln. Um diesem Bedürfniss zu genügen, ist es aber durchaus nothwendig, dass man, nachdem einmal die einzige natürliche Scheidewand gefallen ist, von der ursprünglichen Bedeutung des Wortes „organisch" in der Chemie abstrahire, und dass man eine andere, willkürliche Grenzlinie ziehe, am besten eine solche, wodurch alle die Verbindungen, welche man von früher her als organische zu betrachten gewohnt gewesen ist, und die deren eigenthümliche Charaktere besitzen, möglichst scharf von den unorganischen geschieden werden. Wir gelangen hierbei am besten zum Ziele, wenn wir ein solches neues Classificationsprincip auf die Thatsache stützen, dass allen Verbindungen organischen Ursprungs das eine Element, der Kohlenstoff, gemeinsam ist, und darin übereinkommen, zu den organischen Verbindungen diejenigen zu zählen, welche Kohlenstoff enthalten.

Wir definiren die organische Chemie als die Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Diese Classification ist willkürlich und darum vielleicht nicht mit Unrecht unwissenschaftlich zu nennen; allein sie bewährt sich als praktisch und dem Bedürfnisse der Zeit entsprechend. Auch steht der Kohlenstoff unter allen Elementen in jeder Hinsicht so einzig und ausgezeichnet da, dass eine gesonderte Behandlung seiner Verbindungen schon dadurch gerechtfertigt erscheinen muss, was keiner der anderen Grundstoffe mit gleichem Rechte für sich beanspruchen kann.

Unter den Kohlenstoffverbindungen schliessen sich indess einige wenige, namentlich das Kohlenoxyd, Chlorkohlenoxyd, die Kohlensäure nebst der Chlorkohlensäure und Carbamidsäure, ferner der Schwefelkohlenstoff und das Cyan, so eng an die unorganischen Verbindungen an, dass man sie von diesen füglich nicht trennen kann. Wie man sieht, sind dies gerade diejenigen Kohlenstoffverbindungen, welche sich direct aus ihren Elementen hervorbringen lassen, und welche (mit Ausnahme des Cyans) in einfacher Verbindung nur 1 At. Kohlenstoff enthalten, weshalb auch Gmelin (Handbuch der Chemie), welcher das Cyan in der

organischen Chemie abhandelt, organische chemische Körper die Kohlenstoffverbindungen nennt, welche mehr als 1 At. Kohlenstoff enthalten.

Wie jedes Princip, streng durchgeführt, in der Praxis auf Schwierigkeiten stösst, welche Ausnahmen erheischen, so würde man auch die aufgezählten Kohlenstoffverbindungen nur gezwungen und nicht ohne die grösste Inconvenienz in der organischen Chemie abhandeln. Eine Abweichung von jenem Classificationsprincip wird aber in diesem Falle um so eher gestattet sein, als obige Definition der organischen Verbindungen selbst eine willkürliche ist. In diesem Lehrbuche der organischen Chemie wird daher die Kenntniss der wenigen aufgezählten Körper und ihrer Verbindungen mit unorganischen Stoffen vorausgesetzt, welche sich auch in dem unorganischen Theile dieses Werkes bereits abgehandelt finden.

Es dürfte demnach vielleicht angemessen erscheinen, den Ausdruck „organische Chemie" mit dem präciseren „Chemie der Kohlenstoffverbindungen" zu vertauschen; allein die Worte organisch und unorganisch haben sich einmal in unserer Wissenschaft eingebürgert, und bezeichnen am Ende die Sache eben so gut, wenn man nur den Punkt im Auge behält, dass die Aufgabe der organischen Chemie eine ganz andere ist, als die der physiologischen Chemie. Man hat aus diesem Grunde streng zu unterscheiden zwischen organischen Körpern im obigen chemischen Sinne, und denen, welche den Gegenstand der Physiologie ausmachen. Dem Physiologen haben diese Worte nur in so fern eine Bedeutung, als damit ein Product, erzeugt durch den Organismus der lebenden Wesen, bezeichnet wird; dem Chemiker dagegen kommt es auf den Ursprung weniger an, als auf die chemische Natur desselben. Die Frage nach der Constitution der chemischen Verbindungen, gleichgültig welchen Ursprungs sie sind, oder welche Verwendung sie finden, steht für letzteren zunächst im Vordergrunde.

Um diese Aufgabe zu lösen, studirt der Chemiker die mannigfachen Veränderungen, welche z. B. die Weinsäure oder der Zucker durch chemische Agentien (in weitester Bedeutung) erleiden, während der Physiolog, die Resultate der Chemie benutzend, hauptsächlich das Studium der Metamorphosen, welche jene und ähnliche Körper unter dem Einflusse der sogenannten Lebensthätigkeit erleiden, zum Gegenstande seiner Untersuchungen zu machen hat. Wie die Wurzelfaser aus Kohlensäure, Ammoniak und Wasser, welche ihr die Bodenfeuchtigkeit darbietet, Stärke, Zucker, Albumin bildet, welche chemische Veränderungen die Pflanzensäfte bei ihrem Durchgange durch die verschiedenen Zellensysteme allmälig weiter erleiden, und welche Functionen überhaupt hierbei die einzelnen Organe des Thier- und Pflanzenkörpers ausüben, diese und ähnliche Fragen zu beantworten, ist Aufgabe der physiologischen Chemie. Das Blut, der Harn, die Galle bilden daher wichtige Capitel in der Thierphysiologie; für die reine Chemie haben sie bloss ein zufälliges Interesse und nur in so fern Bedeutung, als sie ihr das Material liefern zur Ge-

winnung verschiedener höchst interessanter chemischer Verbindungen, der Cholsäure, des Harnstoffs, der Harnsäure u. a. m. Jene Capitel können daher, genau genommen, eben so wenig, wie die grossen Organe selbst, worin obige Secrete gebildet werden, in einem Lehrbuch der reinen organischen Chemie Platz finden.

Die organische Chemie steht in dieser Beziehung zu der Physiologie in einem ähnlichen Verhältnisse, wie die Chemie der unorganischen Verbindungen zur Geognosie; Quarz, Feldspath und Glimmer sind, wie die Cholsäure, wichtige chemische Verbindungen und gehören als solche ins Bereich der unorganischen Chemie. Aber Niemand wird darum von einem Lehrbuche der Chemie über die Zusammensetzung, Entstehung und Metamorphosen des Granits, oder gar über die Rolle, welche derselbe bei der Constituirung der festen Erdrinde spielt, Aufschluss erwarten.

Liebig hat zuerst die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radicale definirt und ist dabei von der Annahme ausgegangen, dass in allen organischen Verbindungen gewisse Atomcomplexe existiren, welche sich wie die einfachen Grundstoffe verhalten. So grosse Wahrscheinlichkeit diese Hypothese an und für sich hat, so leidet jene Definition doch ebenfalls daran, dass sie einer consequenten Durchführung nicht fähig ist. Denn abgesehen davon, dass wir erst bei einer verhältnissmässig sehr geringen Anzahl organischer Verbindungen diejenigen näheren Bestandtheile kennen oder auch nur hypothetisch annehmen, welche wir als zusammengesetzte Radicale ansprechen dürfen, so haben es die Forschungen der letzteren Jahre ausser Zweifel gestellt, dass gewisse unorganische Verbindungen, z. B. die Untersalpetersäure, wie es scheint auch die schweflige Säure, häufig die Rolle des Wasserstoffs, Chlors und anderer einfacher Elemente spielen. Obiger Annahme gemäss würden wir daher auch diese Oxyde zu den organischen Verbindungen zu rechnen haben; ebenso das Ammoniak, den Phosphorwasserstoff u. a.

Der Organismus der Thier- und Pflanzenwelt macht von den in der unbelebten Natur angehäuften chemischen Verbindungen und deren Elementen einen sehr beschränkten Gebrauch. Nur eine kleine Zahl der bis jetzt bekannten 62 Grundstoffe wird von demselben zu seiner Entwickelung und Erhaltung benutzt, und von diesen wenigen sind es wiederum vorzugsweise die vier Elemente: Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, aus denen allein bei Weitem die Mehrzahl der organischen Körper zusammengesetzt ist. Die Erkenntniss dieser Thatsache hat Veranlassung gegeben, dass man die genannten vier Grundstoffe als die organischen Elemente bezeichnete, und zwar zu jener Zeit, wo man die beim Einäschern eines Pflanzentheils oder thierischen Organs zurückbleibenden sogenannten Aschenbestandtheile noch als unwesentlich für ihr Bestehen ansah. Man hat später erkannt, dass diese Aschenbestandtheile: Kieselerde, Kali, Natron, Kalk, Phosphorsäure etc.,

nicht minder unentbehrlich für das Gedeihen auch der kleinsten Pflanze sind, als jene vier organischen Elemente. Jene Unterscheidung kann daher selbst für den Physiologen nicht mehr die ursprüngliche Bedeutung haben; noch viel weniger kann aber die organische Chemie gegenwärtig Gebrauch davon machen. Denn ohne Zweifel sind alle Elemente befähigt, an der Constituirung organischer Verbindungen Theil zu nehmen. Selbst das Arsenik, dieser dem eigentlichen organischen Leben so verderbliche Stoff, ist nicht davon ausgeschlossen, und wenn auch von dem einen oder anderen Grundstoffe organische chemische Verbindungen noch nicht bekannt sind, so liegt der Grund hiervon hauptsächlich wohl darin, dass die organische Chemie überhaupt noch eine junge Wissenschaft ist, in der so viele andere wichtigere Fragen der Lösung bedürfen, dass jenem Punkte bisher noch nicht die gehörige Beachtung zu Theil geworden ist. Von grösstem Interesse in dieser Beziehung sind die Ergebnisse neuerer Untersuchungen Frankland's, durch welche der Weg vorgezeichnet ist, auf dem sich wahrscheinlich sämmtliche Metalle als solche in organische Verbindungen einführen lassen. Seitdem es Frankland geglückt ist, Zinn und selbst Zink mit Kohlenwasserstoffen zu verbinden, lässt sich sicher erwarten, dass man bald auch organische Kaliumverbindungen u. a. darstellen lernen wird. — Es versteht sich von selbst, dass z. B., das essigsaure Kali und ähnliche salzartige Verbindungen, in denen das Metall an Sauerstoff gebunden ist, und als Oxyd offenbar ausserhalb der organischen Zusammensetzung steht, nicht hieher zu rechnen sind.

Will man die einmal gebräuchliche Bezeichnung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs als organische Elemente beibehalten, so kann dies nur in so fern geschehen, als dieselben wirklich bei Weitem die Mehrzahl der bis jetzt bekannten organischen Körper zusammensetzen. Nur in diesem Sinne darf auch die quantitative Bestimmung jener Elemente mit dem Namen „organische Analyse“ belegt werden.

## Bestimmung der empirischen Zusammensetzung organischer Verbindungen.

Während die Grundstoffe der unorganischen Verbindungen sich immer in sehr einfachen und meist nur in wenigen Proportionen mit einander vereinigen, treten in der organischen Chemie die Elemente (und unter diesen besonders der Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff) in sehr complicirten Verhältnissen zusammen. Die Zahl der organischen Verbindungen, welche die drei genannten Elemente liefern, ist beinahe unbegrenzt. Es giebt viele, wie z. B. die Melissensäure: $C_{60}\,H_{60}\,O_4$, welche über hundert einfache Atome zu einem einzigen Atomcomplex vereinigt enthalten. Bei der in Vergleich mit dieser sehr beschränkten Anzahl von unorganischen Verbindungen ist es dem Chemiker möglich geworden, für

die meisten und wichtigsten derselben in ihrem chemischen Verhalten bestimmte charakteristische Merkmale aufzufinden, welche ihm über die Zusammensetzung und Natur derselben unmittelbar Aufschluss ertheilen. Jede unorganische Säure, jedes Oxyd, mögen sie in freiem Zustande oder gebunden vorhanden sein, lassen sich durch einfache Reactionen leicht und mit Sicherheit nachweisen. Um die Schwefelsäure aufzufinden, bedarf es kaum mehr, als eines einzigen Versuchs, und wenn damit noch andere Säuren gemengt sind, so hat es keine Schwierigkeit, auch diese noch daneben zu entdecken und quantitativ zu bestimmen. Anders verhält es sich mit den organischen Verbindungen. Ihre Zahl ist so unendlich gross, und viele derselben, z. B. die Buttersäure und Valeriansäure, die Benzoesäure und Toluylsäure, zeigen ein so ähnliches Verhalten, dass man sich vergebens bemühen würde, auch wenn man besonders darauf ausginge, für jede derselben charakteristische Reactionen aufzufinden. Wenn auch einige organische Körper hiervon eine Ausnahme machen, wenn z. B. das Anilin durch Chlorkalk, die Salicylsäure durch Eisenchlorid, die Essigsäure durch die Bildung von Kakodyloxyd leicht sich nachweisen lassen, so bleiben dies eben nur vereinzelte Fälle. Im Allgemeinen entbehrt die organische Chemie durchaus der scharfen Reactionsmittel und namentlich der Trennungsmethoden, wodurch sich die näheren Bestandtheile der unorganischen Verbindungen so leicht ermitteln lassen.

Der Chemiker muss daher einen anderen Weg einschlagen, um über die Zusammensetzung und Natur der organischen Verbindungen Aufschluss zu erhalten. Hierzu dient vor Allem die Elementaranalyse. Obgleich, wie man gegenwärtig weiss, gleiche Zusammensetzung zweier Körper noch keineswegs gleiche Eigenschaften derselben bedingt, so ist doch ohne die genaueste Kenntniss derselben ein weiteres Vorgehen und eine wissenschaftliche Behandlung des Gegenstandes unmöglich. Die Bestimmung der procentischen und der daraus unmittelbar zu folgernden atomistischen Zusammensetzung hat in der organischen Chemie ungefähr dieselbe Bedeutung, wie die Reactionen, aus welchen wir auf die Bestandtheile der unorganischen Körper einen Schluss ziehen.

Da die Mehrzahl der organischen Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff besteht, so ist es von der grössten Wichtigkeit, für die genaue quantitative Bestimmung derselben möglichst einfache und rasch auszuführende Methoden zu besitzen.

Die organische Analyse, unter welchem Ausdruck man aus vorhin erwähnten Gründen die Methoden begreift, das Atomverhältniss jener vier Elemente zu bestimmen, war lange Zeit eine der schwierigsten Aufgaben der Chemie, und in der früheren Unvollkommenheit derselben lag hauptsächlich der Grund, dass man zu einer Zeit, wo die unorganische Chemie bereits bedeutende Fortschritte gemacht hatte, von den organischen Verbindungen kaum die allernothdürftigsten Kenntnisse besass. Es ist insbesondere Liebig's grosses Verdienst, die früheren unvollkommenen

Methoden, welche fast nur von den geschicktesten Experimentatoren ausführbar waren, in einem solchen Grade vereinfacht und vervollkommnet zu haben, dass sie nicht nur von dem Anfänger und Ungeübten leicht zu erlernen sind, sondern dabei auch eine Genauigkeit gewähren, welche durch fast keine andere analytische Methode übertroffen wird.

Alle Methoden, den Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen quantitativ zu bestimmen, gehen darauf hinaus, ersteren durch geeignete Oxydationsmittel in Kohlensäure, letzteren in Wasser zu verwandeln, und die Quantität dieser beiden Verbrennungsproducte durch Wägung zu ermitteln. Die Verschiedenheiten liegen hauptsächlich in der Art der Ausführung dieser Verbrennung, in der Wahl der oxydirenden Substanzen und der Anwendung der zum Oxydiren oder zum Sammeln und Wägen der Verbrennungsproducte dienenden Apparate, wobei ausserdem noch eine Menge kleinlicher Vorsichtsmaassregeln wesentlich in Betracht kommen, von deren Kenntniss und Beachtung das Gelingen der Operation zum grossen Theile abhängt. Der Stickstoffgehalt wird entweder als Stickgas aus dem Volumen desselben oder als Ammoniak bestimmt, der Sauerstoff immer aus dem Verlust berechnet. Der ausführlichen Beschreibung jener Methoden, denen sich noch die Bestimmung des Chlors, Schwefels, Phosphors etc. anreiht, soll am Ende dieses Lehrbuchs als Anhang ein besonderer Abschnitt gewidmet werden.

Nachdem man durch die Elementaranalyse die procentische Zusammensetzung einer organischen Verbindung festgestellt hat, findet man das relative Verhältniss, in welchem die Atome in derselben vorkommen, einfach dadurch, dass man jene Zahlen durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividirt und die erhaltenen Quotienten mit einander vergleicht. Für die krystallisirte Essigsäure, welche in 100 Thln. 40 Thle. Kohlenstoff, 6,7 Thle. Wasserstoff und 53,3 Thle. Sauerstoff enthält, ergiebt sich auf diese Weise das Atomverhältniss, in welchem Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff mit einander verbunden sind = 6,7 : 6,7 : 6,7 nämlich

$$\text{C} \quad \frac{40}{6} = 6{,}66,$$

$$\text{H} \quad \frac{6.7}{1} = 6{,}70,$$

$$\text{O} \quad \frac{53{,}3}{8} = 6{,}66,$$

d. h. die Essigsäure besteht aus gleichen Aequivalenten Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff.

Wir erfahren aber durch die blosse Analyse der Essigsäure nichts über die absolute Anzahl der einfachen Atome, welche in 1 At. Essigsäure enthalten sind; es bleibt unentschieden, ob wir uns die Essigsäure nach den Formeln: CHO, $C_2H_2O_2$, oder $C_3H_3O_3$ zusammengesetzt denken sollen.

Um die Frage nach der absoluten Anzahl der in einer organischen

Verbindung vorhandenen einfachen Atome, d. i. nach dem Atomgewicht derselben oder ihrer empirischen Zusammensetzung zu beantworten, bedarf es weiterer Versuche. Da, wie zuerst Berzelius nachgewiesen hat, die organischen Körper ebenso wie die unorganischen den stöchiometrischen Gesetzen unterworfen sind, da wir demnach wissen, dass die organischen Säuren gerade wie die Schwefelsäure, Salpetersäure etc. den Basen gegenüber eine bestimmte Sättigungscapacität besitzen, dass also in ihren neutralen Salzen der Sauerstoff der Säure stets ein bestimmtes Multiplum von dem Sauerstoffgehalt der Basis ist, und dass andererseits die organischen Basen nur äquivalente Mengen unorganischer oder organischer Säuren neutralisiren, so wird es in den meisten Fällen leicht, die Atomgewichte der organischen Basen und Säuren zu bestimmen.

Die absolute Anzahl der in der Essigsäure vorhandenen Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome wird daher einfach durch die weitere Untersuchung ihrer Salze gefunden. Man wählt zu solchen Bestimmungen am liebsten die Silbersalze, da diese in der Regel neutrale sind und kein Krystallwasser enthalten. Die Analyse hat nun für das essigsaure Silberoxyd folgende procentische Zusammensetzung gegeben:

| | | |
|---|---|---|
| C | — | 14,4 |
| H | — | 1,8 |
| O | — | 19,2 |
| Ag | — | 64,6 |
| | | 100,0 |

Diese Zahlen, durch die Atomgewichte der betreffenden Elemente dividirt, ergeben abermals das Atomverhältniss zwischen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Silber, nämlich:

$$C \quad \frac{14,4}{6} = 2,4 \text{ oder } 4,$$

$$H \quad \frac{1,8}{1} = 1,8 \text{ oder } 3,$$

$$O \quad \frac{19,2}{8} = 2,4 \text{ oder } 4$$

$$Ag \quad \frac{64,6}{108} = 0,6 \text{ oder } 1.$$

Unter der durch andere Thatsachen begründeten Voraussetzung, dass die Essigsäure eine einbasische Säure ist, kann man aus obiger Bestimmung folgern, dass ein Atom essigsaures Silberoxyd aus 1 At. Silber, 4 At. Kohlenstoff, 3 At. Wasserstoff und 4 At. Sauerstoff besteht oder 1 At. Silberoxyd mit 4 At. Kohlenstoff, 3 At. Wasserstoff und 3 At. Sauerstoff verbunden enthält. Da offenbar die freie Essigsäure eben so viel Kohlenstoffatome besitzt, wie das Silbersalz, so darf man schliessen, dass die Essigsäure selbst aus $C_4H_4O_4$ besteht. Es ergiebt sich daraus ferner, dass diese Essigsäure ein Atom basisches, durch andere Oxyde ersetzbares Wasseratom enthält; wir drücken

demnach die empirische Zusammensetzung derselben durch die Formel: $HO . C_4 H_3 O_3$ und die des Silbersalzes durch $Ag O . C_4 H_3 O_3$ aus. Diese Annahme ist auch durch die Analyse anderer essigsaurer Salze bestätigt worden.

Auf ähnliche Weise sind die Atomgewichte der basischen organischen Oxyde, wie auch der zahlreichen dem Ammoniak analogen Stickstoffbasen leicht festzustellen. Aber die organische Chemie ist ausserdem sehr reich an indifferenten Stoffen, welche ohne Veränderung überhaupt keine Verbindungen eingehen, oder welche, wie z. B. der Zucker, mit anderen Körpern von bekannter Zusammensetzung sich in so unbestimmten, variirenden Verhältnissen verbinden, dass wir für diese zur Fesstellung ihrer empirischen Zusammensetzung nothwendig noch andere Wege einschlagen müssen. In den meisten Fällen erhalten wir dann durch ein sorgfältiges Studium der Bildungsweisen und Zersetzungen solcher Körper Anhaltspunkte zur Beantwortung jener Frage. Auf diese Weise ist das Atomgewicht des Naphtalins, $C_{20} H_8$, festgestellt worden. Durch Behandlung desselben mit Chlor, Salpetersäure, Schwefelsäure etc. hat man daraus eine Reihe von Verbindungen hervorgebracht, welche 20 At. Kohlenstoff, aber nur 7 At. Wasserstoff, an der Stelle des achten Wasserstofftoms aber Chlor, Untersalpetersäure, Unterschwefelsäure etc. enthalten. In ähnlicher Weise schliessen wir aus der Entstehungsweise des Methyl genannten Gases, welches durch Elektrolyse des essigsauren Kalis am positiven Pol, neben Kohlensäure frei wird, dass die Formel $C_2 H_3$ seine empirische Zusammensetzung ausdrücke.

Nicht selten bedienen wir uns ausserdem des specifischen Gewichts der flüchtigen Verbindungen in Gasform, in einzelnen Fällen auch ihrer Siedepunkte als Controle der Atomgewichtsbestimmungen. Aus den Metamorphosen, sowie aus der Bildungsweise des ölbildenden Gases, lässt sich mit Sicherheit folgern, dass dasselbe aus 4 At. Kohlenstoff und 4 At. Wasserstoff besteht. Es ist ferner ermittelt, dass das specifische Gewicht desselben 0,969 beträgt. Ausser diesem existiren noch andere ähnliche Kohlenwasserstoffe, welche ebenfalls eine gleiche Anzahl Kohlenstoff- und Wasserstoff-Atome enthalten. Der eine derselben, das Propylengas, hat ein $1^1/_2$mal so hohes, ein zweiter, das Valylengas, ein doppelt so hohes specifisches Gewicht. Wir schliessen daraus, dass jenem die empirische Formel: $C_6 H_6$, dem letzteren die Formel: $C_8 H_8$ zukommt, eine Folgerung, die auch durch andere Beobachtungen Bestätigung erhalten hat. Eine weitere Controle für die Richtigkeit derselben gewähren hier unter anderen die Siedepunkte der aus jenen drei Gasen durch Vereinigung mit Chlor resultirenden Verbindungen: $C_4 H_4 Cl_2$, $C_6 H_6 Cl_2$ und $C_8 H_8 Cl_2$, welche sich wie die Kohlenwasserstoffe selbst durch die Differenz von $C_2 H_2$ unterscheiden. Bei vielen Reihen organischer Stoffe, deren Glieder durch den Kohlenwasserstoff $C_2 H_2$ differiren, wachsen nämlich gewöhnlich die Siedepunkte der einzelnen Glieder mit der Aufnahme von $C_2 H_2$, um circa $19^0$ C. Dies Gesetz der

Regelmässigkeit der Siedepunktsdifferenzen erstreckt sich auch auf jene drei Chlorverbindungen. Die Siedetemperatur der Verbindung $C_4H_4Cl_2$ ist nämlich 85⁰, die von $C_6H_6Cl_2$ gegen 104⁰ (= 85 + 19), endlich die von $C_8H_8Cl_2$ 123⁰C. (= 104 + 19). Es verdient übrigens bemerkt zu werden, dass dieses Gesetz nicht ohne häufige Ausnahmen ist und daher nur mit Vorsicht gehandhabt werden darf.

Ohngeachtet der vielen und mannigfaltigen Mittel, welche der Chemiker bei der Frage nach der empirischen Zusammensetzung organischer Verbindungen zu Rathe zieht, giebt es eine sehr grosse Anzahl von Körpern, selbst von solchen, die im hohen Grade das wissenschaftliche Interesse erwecken, über deren Atomgewicht immer noch Zweifel herrschen. Sind doch die Chemiker sogar darüber verschiedener Ansicht, ob die empirische Formel der hypothetisch wasserfreien Oxalsäure = $C_2O_3$ oder = $C_4O_6$ zu setzen sei, d. h. ob man dieselbe als einbasische oder als zweibasische Säure zu betrachten habe. Hieraus ist zugleich zu erkennen, welchen Schwierigkeiten der Naturforscher auf dem Gebiet der organischen Chemie begegnet, wenn er sich die Aufgabe stellt, theoretische Fragen zu beantworten.

## Verbindungsweise der Elemente in der organischen Chemie. — Rationelle Zusammensetzung organischer Verbindungen.

Die organische Chemie, wie die Chemie überhaupt, hat die Aufgabe, die Natur der Kräfte zu erforschen, durch welche aus einfachen Elementen chemische Verbindungen entstehen, und wodurch diese Verbindungen wiederum zerlegt werden, jene Kräfte quantitativ zu bestimmen und sie wo möglich dem menschlichen Willen unterthan zu machen. Wenn wir auch gegenwärtig von diesem Ziele noch weit entfernt, sind und es vielleicht noch Jahrhunderte lang fortgesetzter Forschungen bedarf, ehe wir demselben um einen erheblichen Schritt näher rücken, so liegt die Ursache hiervon vorzugsweise und zunächst darin, dass wir von den Bedingungen, unter welchen sich jene Kräfte äussern, erst die oberflächlichsten und rohesten Begriffe haben. Wir wissen allerdings, dass Wärme, Elektricität, Licht, Druck, Cohäsion u. s. w. zu diesen Bedingungen gehören — viele andere sind uns ohne Zweifel noch völlig unbekannt, — aber wir sehen sie zugleich die widersprechendsten Wirkungen hervorbringen. Erhöhte Temperatur bewirkt z. B. zwischen Quecksilber und Sauerstoff bald eine Vereinigung, bald die Trennung derselben. Das Licht verbindet Chlor und Wasserstoff, welche im Dunkeln keine chemische Affinität zu einander besitzen; dasselbe Agens zerlegt die Verbindung von Silber mit Jod direct in ihre Bestandtheile, Elektricität bildet Wasser aus seinen Bestandtheilen und macht daraus Wasserstoff und Sauerstoff wieder frei. Ehe die Wissenschaft über diese paradoxen Erscheinungen wenigstens nicht einiges Licht verbreitet hat, ist

jedes Philosophiren über die Natur der chemischen Kräfte ein fruchtloses Unternehmen.

In der organischen Chemie sind wir sogar noch um ein Bedeutendes weiter zurück. Das Studium derselben wird bei dem Standpunkt, welchen diese Wissenschaft gegenwärtig einnimmt, ganz besonders dadurch erschwert, dass wir bis jetzt erst eine höchst mangelhafte und unvollkommene Kenntniss der eigentlichen Angriffspunkte der auf sie wirkenden Kräfte haben. In der unorganischen Chemie sind es vorzugsweise die einfachen Elemente oder bestimmte darstellbare binäre Verbindungen mit ausgeprägtem chemischen Charakter, welche ihre näheren Bestandtheile ausmachen, auf die wir die chemischen Kräfte wirken lassen; bei den organischen Verbindungen dagegen, selbst bei den von einfachster Zusammensetzung, welche nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, oder aus diesen beiden Elementen und Sauerstoff bestehen, entziehen sich ihre näheren Bestandtheile aus verschiedenen Ursachen, besonders aber wegen ihrer meist geringen Beständigkeit, der aufmerksamsten Beobachtung so beharrlich, dass selbst die wenigen Resultate der angestrengtesten Bemühungen häufig noch mehrfache Deutungen zulassen. Ehe wir aber diese näheren Bestandtheile der organischen Verbindungen, das heisst die eigentlichen Angriffspunkte der chemischen Verwandtschaftskräfte nicht genau erforscht haben, ist jedes weitere Vorgehen in der Wissenschaft unmöglich. Die nächste und wichtigste Aufgabe der organischen Chemie ist daher die Erforschung der die organischen Verbindungen zusammensetzenden näheren Bestandtheile, überhaupt die Frage nach der rationellen Zusammensetzung derselben. Es giebt unbegreiflicher Weise selbst heut zu Tage noch Chemiker, welche die Wichtigkeit dieser Aufgabe in Abrede stellen und welche derartige Bemühungen, vorzugsweise aber die Aufstellung von Hypothesen über die chemische Constitution organischer Körper für unnütz verschwendete Kraft halten. Mancher schätzt die Experimentirkunst höher, als die wissenschaftliche Forschung, und ist befriedigt, wenn die Untersuchungen das Lexikon der Chemie mit einer möglichst grossen Anzahl neuer Verbindungen bereichern.

Wir werden allerdings durch unsere Forschungen über die chemische Constitution der Körper niemals eine klare Anschauung von der Art und Weise gewinnen, wie die einzelnen Atome gegen einander gelagert sind; aber welche Functionen einzelne Atome oder Atomgruppen anderen gegenüber in den organischen Verbindungen haben, bleibt dem geistigen Auge nicht verhüllt.

Wie gelangen wir aber zu richtigen Vorstellungen über die näheren Bestandtheile zusammengesetzter Körper? In der unorganischen Chemie, wo die Elemente sich meist in sehr einfachen und nur in wenigen Proportionen mit einander vereinigen, und wo wir die Mehrzahl der Verbindungen unmittelbar aus ihren Bestandtheilen zusammensetzen können,

bietet die Lösung jener Aufgabe im Allgemeinen geringe Schwierigkeiten dar. Die elektrochemische Theorie, wonach die Vereinigung zweier Körper durch den Gegensatz ihrer elektrochemischen Eigenschaften bewirkt wird, giebt fast immer eine bestimmte unzweideutige Antwort. Es genügt, zu wissen, dass ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $KSO_4$ durch directe Vereinigung von Kali und Schwefelsäure entsteht, und dass er im Kreise des galvanischen Stroms wieder in Kali, welches zum negativen Pol geht, und in Schwefelsäure zerfällt, die von dem positiven Pol angezogen wird, um zu sagen, dass $^1/_4$ von dem Sauerstoffgehalt des Salzes dem Kalium angehört, und dass $KO$ und $SO_3$ die näheren Bestandtheile desselben ausmachen. Im Gegensatz zu der bloss die empirische Zusammensetzung ausdrückenden Formel $KO_4S$ nennen wir das Symbol $KO . SO_3$, in welchem eine bestimmte Ansicht über die Functionen der einzelnen Elemente und über die Verbindungsweise derselben ausgesprochen liegt, die **rationelle Formel**.

Es liegt nahe zu vermuthen, dass auch die organischen Verbindungen durch die Verschiedenheit der elektrochemischen Eigenschaften ihrer näheren Bestandtheile zu Stande kommen; doch stellen sich der Constatirung dieser Hypothese im Allgemeinen bedeutende Hindernisse entgegen. Sie entspringen hauptsächlich aus der Schwierigkeit, die organischen Körper in ihre näheren Bestandtheile zu zerlegen, und wo dieses gelungen ist, sie aus denselben unmittelbar wieder zusammenzusetzen. Die Beweglichkeit der Atome ist Ursache, dass bei den meisten Versuchen, eine organische Verbindung in ihre näheren Bestandtheile zu spalten, oder sie auf andere Körper zu übertragen, dieselben gleichfalls von der zerlegenden Kraft afficirt werden und dann secundäre Producte liefern, so dass es häufig unmöglich wird, aus den einzelnen Metamorphosen selbst direct einen Schluss auf die rationelle Zusammensetzung der Verbindungen zu ziehen. Ein Beispiel möge dies erläutern. Die Essigsäure, welche zu den einfachsten organischen Verbindungen gehört, gestattet, wenn wir ihr chemisches Verhalten, überhaupt ihre chemischen Beziehungen gegen andere Körper einseitig interpretiren, die verschiedensten Ansichten über ihre rationelle Zusammensetzung, wie dieselben in der That auch mehrfach ausgesprochen und vertheidigt worden sind. Diese Säure, deren empirische Zusammensetzung die Formel $C_4H_4O_4$ repräsentirt, ist unter anderen, da sie durch Oxydation von Alkohol, $C_4H_6O_2$, entsteht, und 2 At. Wasserstoff weniger als dieser, dafür aber 2 At. Sauerstoff mehr enthält, von Einigen als Alkohol betrachtet, in welchem 2 At. Wasserstoff durch eben so viele Sauerstoffatome ersetzt sind. Diese Ansicht spricht sich in der Formel $C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\O_2\end{matrix}\right\}O_2$ aus. Da ferner der essigsaure Kalk ($CaO . C_4H_3O_3$), für sich der trocknen Destillation unterworfen, gerade auf sich in kohlensauren Kalk ($CaO . CO_2$) und Aceton ($C_3H_3O$) zerlegt, so hat man darauf die Hypothese gebaut, die Essigsäure enthalte

Kohlensäure und Aceton als nähere Bestandtheile fertig gebildet. Die Beobachtung, dass essigsaurer Kalk beim Erhitzen mit Kalkhydrat (Natron-Kalk) in 2 At. kohlensauren Kalk und Grubengas ($C_2 H_4$) zerfällt, scheint wiederum die Ansicht zu unterstützen, dass $C_2 H_4$ und $2 C O_2$ als solche darin präexistiren. Wenn man ferner die Thatsache in Erwägung zieht, dass die Essigsäure bei der Zerlegung einer gesättigten Auflösung ihres Kalisalzes in Wasser durch den galvanischen Strom, durch Aufnahme von 1 At. Sauerstoff am positiven Pole, in Methylgas ($C_2 H_3$) und Kohlensäure (in diesem Falle Oxydationsproduct von $C_2 O_3$) zerlegt wird, so liegt es nahe zu vermuthen, dass sie im wasserfreien Zustande aus Methyl und Oxalsäure bestehe.

Wie man sieht, führt eine jede dieser Zersetzungen, denen sich noch manche andere anreihen liessen, zu einer anderen Ansicht über die rationelle Zusammensetzung der Essigsäure. Aber welche ist die richtige Vorstellung? Wir dürfen gegenwärtig mit ziemlicher Gewissheit annehmen, dass keine dieser Hypothesen die richtige ist, so sehr auch diejenige, nach welcher Methyl in der Essigsäure präexistirt, der Wahrheit nahe kommt.

Wenn man gar die durch die experimentellen Beobachtungen gewonnenen Resultate unberücksichtigt lässt und *a priori* zu bestimmen versucht, wie möglicher Weise die Elemente der Essigsäure unter einander geordnet sein könnten, so bieten sich der Möglichkeiten unzählige dar. Um nur einen dieser möglichen Fälle hier anzuführen, so könnte man die Essigsäure etwa als ein Kohlehydrat und demgemäss die Formel $C_4 + 4 H O$ als den Ausdruck ihrer rationellen Zusammensetzung betrachten.

Der Phantasie würde hier ein unermesslich weiter Spielraum geöffnet sein, wenn die letztgenannte von der ehemaligen sogenannten Naturphilosophie so unglücklich eingeschlagene Richtung in den Naturwissenschaften gegenwärtig noch Geltung hätte. Aber auch dann, wenn wir den ersteren Weg einschlagen, nämlich, gestützt auf Thatsachen und vielfältig modificirte Versuche, die chemische Constitution der organischen Verbindungen zu erforschen suchen, kommen wir durch die verschiedenen Auslegungen, welche die Beobachtungen gestatten, immer noch leicht in Gefahr, auf Irrwege zu gerathen. Wir bedürfen daher nothwendig eines Führers, der uns vor solchen Verirrungen bewahrt, und uns, einmal auf Abwege gekommen, dem rechten Ziele wieder zuführt.

Einen solchen Führer in dem grossen Labyrinth von Thatsachen, besitzen wir in dem, von Berzelius so glücklich befolgten Princip, dass man sich auf Bekanntes stützen müsse, um das Unbekannte zu erforschen und richtig zu beurtheilen, und wir halten daher an dem, schon im Jahre 1817 von Berzelius ausgesprochenen Grundsatz fest: „dass die Anwendung dessen, was über die Verbindungsweise der Grundstoffe in der unorganischen Natur bekannt ist

und noch bekannt werden wird, zur Beurtheilung ihrer Verbindungen in der organischen Natur der Leitfaden ist, durch welchen wir hoffen können, zu richtigen und mit einander übereinstimmenden Vorstellungen von den Zusammensetzungsarten derjenigen Körper zu gelangen, welche unter dem Einflusse der Lebensprocesse hervorgebracht werden, so wie auch derjenigen, welche durch die Verwandlungen dieser Körper auf chemischem Wege entstehen."

Durch Festhalten an diesem Grundsatze ist Berzelius frühzeitig zu der Ansicht gelangt, dass in den organischen Verbindungen gewisse Atomcomplexe existiren, welche darin ähnliche Functionen haben, wie die einfachen Elemente der unorganischen Chemie, und dass die Vereinigung solcher Atomgruppen, der organischen Radicale, unter sich oder mit einfachen Elementen ebenfalls durch Verschiedenheit ihrer elektrochemischen Eigenschaften bedingt sei.

Dieser, gewöhnlich mit dem Namen Radicaltheorie belegten Hypothese gemäss, hat man die Essigsäure als die Sauerstoffverbindung eines Kohlenwasserstoffs von der Zusammensetzung $C_4 H_3$ betrachtet, von dem man annimmt, dass er darin den positiven Bestandtheil ausmacht. Die auffallende Aehnlichkeit, welche die Essigsäure mit vielen unorganischen Säuren, z. B. mit der Schwefelsäure, besitzt, ist hiernach leicht zu begreifen. Beide sind die Oxyde mit gleichem Sauerstoffgehalt von zwei Radicalen, deren eines ein einfaches Element, das andere ein zusammengesetzter Körper ist. Bezeichnen wir dieses Radical der Essigsäure, welches den Namen Acetyl erhalten hat, durch ein chemisches Symbol ($Ac = C_4 H_3$), und demnach die Zusammensetzung des Essigsäurehydrats durch die Formel: $HO . AcO_3$, so bedarf es nur eines vergleichenden Blickes auf die Formeln des schwefelsauren und essigsauren Kalis:

schwefelsaures Kali: $KO . SO_3$,

essigsaures Kali: $KO . AcO_3 = KO . (C_4 H_3) O_3$,

um die Analogie in der Zusammensetzung beider Säuren und Salze zu verstehen.

Die unter dem Namen der zusammengesetzten Aetherarten bekannten Verbindungen zeigen in manchen Stücken grosse Analogie mit den unorganischen Sauerstoffsalzen. Der Essigäther (essigsaures Aethyloxyd) z. B. wird, wie das schwefelsaure Kupferoxyd, durch Kalilauge in der Weise zerlegt, dass die Essigsäure des Essigäthers an das Kali tritt, während das andere Glied in Form eines Oxydhydrats, als Alkohol, sich ausscheidet. So wenig die empirischen Formeln des Essigäthers ($C_8 H_8 O_4$) und des schwefelsauren Kupferoxyds ($Cu SO_4$) eine Analogie zwischen beiden erkennen lassen, so deutlich spricht sich dieselbe in den rationellen Formeln aus, zu denen wir durch die Radicaltheorie gelangt sind:

schwefelsaures Kupferoxyd: $CuO . SO_3$,

Essigäther: . . . . . . $AeO . AcO_3 = (C_4 H_5) O . (C_4 H_3) O_3$.

Dieser Theorie zufolge ist nämlich in der letzteren Verbindung die Essigsäure mit dem basischen Oxyd eines zusammengesetzten Radicals, des Aethyls ($C_4H_5 = Ae$), vereinigt, welches darin eine ähnliche Rolle spielt, wie das Kupferoxyd in dem schwefelsauren Kupferoxyd. Die Zersetzung des Essigäthers durch Kalilauge wird demgemäss durch folgende Gleichungen leicht veranschaulicht:

$$\underbrace{(C_4H_5)O.(C_4H_3)O_3}_{\text{essigsaures Aethyloxyd}} + KO.HO = \underbrace{KO.(C_4H_3)O_3}_{\text{essigsaures Kali}} + \underbrace{(C_4H_5)O.HO}_{\text{Aethyloxydhydrat}}$$

oder $AeO.AcO_3 + KO.HO = KO.AcO_3 + AeO.HO$.

Wir kennen gleichzeitig noch zwei andere isomere organische Verbindungen von derselben empirischen Zusammensetzung, wie der Essigäther, nämlich das propionsaure Methyloxyd und die Buttersäure, das erstere, wie der Essigäther, ein zusammengesetzter Aether, die andere eine Säure, ähnlich der Essigsäure. Sobald die Eigenschaften und das chemische Verhalten dieser beiden Körper erforscht waren, hat die Radicaltheorie über die Ursachen jener Isomerie sogleich befriedigende Antwort gegeben, die sich in den folgenden rationellen Formeln deutlich ausspricht:

| | | |
|---|---|---|
| Essigäther . . . . . | $(C_4H_5)O.(C_4H_3)O_3$ | $= C_8H_8O_4$, |
| Propionsaures Methyloxyd | $(C_2H_3)O.(C_6H_5)O_3$ | $= C_8H_8O_4$, |
| Buttersäure . . . . | $HO.C_8H_7O_3$ | $= C_8H_8O_4$. |

Organische Radicale nennen wir allgemein diejenigen Kohlenstoffverbindungen, welche sich wie einfache Elemente verhalten, d. h., welche die Fähigkeit besitzen, mit den einfachen Stoffen oder anderen zusammengesetzten Radicalen Verbindungen einzugehen, die sich ähnlich verhalten, wie die Verbindungen zweier Elemente, und welche sich, wie die einfachen Radicale der unorganischen Chemie, von einem Element auf das andere übertragen lassen, überhaupt in ihren Verbindungsverhältnissen denselben Gesetzen folgen, die in der unorganischen Chemie gültig sind.

Wahrscheinlich enthalten sämmtliche organische Körper solche zusammengesetzte Radicale, obgleich wir erst wenige derselben zu isoliren im Stande gewesen sind. In dieser Voraussetzung hat auch Liebig die organische Chemie die Chemie der zusammengesetzten Radicale genannt. Wenn sich dieselbe, wie anzunehmen ist, als richtig erweist, so würde man die organische Chemie gewiss präciser als die Chemie der zusammengesetzten kohlenstoffhaltigen Radicale definiren.

Es ist für die Verbindungsweise der Elemente in den organischen Radicalen charakteristisch, dass — mit alleiniger Ausnahme des Cyans — keins derselben direct aus seinen entfernten Bestandtheilen hat zusammengesetzt werden können. Der Grund hiervon ist hauptsächlich wohl darin zu suchen, dass wir die Bedingungen nicht kennen, wodurch die Verwandtschaftskräfte der sich zu einem solchen Radical vereinigenden Elemente rege werden. Nicht einmal darüber vermag die Wissen-

schaft Auskunft zu geben, ob überhaupt die Bildung eines organischen Radicals, wie bei den binären unorganischen Verbindungen, durch die Verschiedenheit der elektrochemischen Eigenschaften seiner Bestandtheile bedingt ist, noch viel weniger darüber, ob wir unter dieser Voraussetzung z. B. im Cyan den Kohlenstoff oder Stickstoff für den elektropositiven Bestandtheil zu halten haben. Da die Verwandtschaftskräfte dieser beiden Elemente erst durch sehr hohe Temperatur (und unter gleichzeitiger Mitwirkung eines Alkalis) erweckt werden, und wir das Cyankalium durch den galvanischen Strom nicht in der Weise zu zerlegen vermögen, dass sich Kohlenstoff am einen und Stickstoff am anderen Pole absondert, so bleibt es zweifelhaft, ob die genannten Elemente im Cyan noch dieselbe Stellung einnehmen, die wir ihnen gewöhnlich in der elektrochemischen Spannungsreihe anweisen.

Es bleibt uns daher nichts Anderes übrig, als in diesem Punkte unsere völlige Unkenntniss einzugestehen. So lange nicht bewiesen ist, dass die Bildung der organischen Radicale von den elektrochemischen Eigenschaften ihrer Bestandtheile unabhängig ist, halten wir an der entgegengesetzten Ansicht fest, dass diese wesentliche Bedingungen seien, indem wir von dem obigen Grundsatz ausgehen, dass die Kenntniss der Verbindungsweise der Elemente in der unorganischen Chemie den Schlüssel liefert zur Erforschung der Zusammensetzungsweise in den organischen Verbindungen. Wir müssen hier, wie in noch so vielen anderen Fällen, wo uns die nöthigen Anhaltspunkte zu Beobachtungen fehlen, davon abstehen, Alles erklären zu wollen, und überlassen es der Zukunft, über dies dunkle Feld Licht zu verbreiten. Wir haben schon viel und vorerst genug durch die Gewissheit gewonnen, dass in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale existiren, die ähnlichen Verbindungsgesetzen folgen, wie die Elemente der unorganischen Chemie. Diese eine Wahrheit eröffnet uns ein unermesslich weites Feld zu neuen Forschungen, welche nach jeder Richtung hin die glänzendsten Entdeckungen und Bereicherungen für die Wissenschaft versprechen.

Ueber die Natur der organischen Radicale lässt sich, so weit gegenwärtig unsere Kenntnisse reichen, Folgendes sagen:

Nächst dem Cyan bestehen die einfachsten organischen Radicale aus Kohlenstoff und Wasserstoff. Die meisten derselben sind, wie das Methyl, Aethyl, Phenyl etc., Analoga vom Wasserstoff. Sie können denselben in den verschiedensten Verbindungen vertreten und diese Substitutionsproducte besitzen dabei häufig die grösste Aehnlichkeit mit den einfachen Wasserstoffverbindungen. Wir denken sie uns durch innige Verschmelzung des Wasserstoffs mit gewissen Kohlenwasserstoffen (die stets eine paare Zahl von Wasserstoffatomen enthalten) entstanden, obgleich eine directe Verbindung bis jetzt nie gelungen ist etc. Im Methyl, $C_2H_3$, denken wir uns den Kohlenwasserstoff, $C_2H_2$, mit H auf solche Weise innig verschmolzen. Ein anderer ähnlicher Kohlenwas-

serstoff, $C_{12}H_4$, ist in dem Phenyl $C_{12}H_5$, ferner der Körper $C_{20}H_6$ in dem Naphtyl $C_{20}H_7$ etc. anzunehmen. Alle diese Radicale enthalten eine ungerade Anzahl von Wasserstoffatomen, ihre Oxyde verbinden sich, wie das Wasser, bald mit Säuren, bald mit Basen zu salzartigen Verbindungen und ihre Oxydhydrate bilden diejenige Classe von Körpern, welche wir mit dem Namen Alkohole zu bezeichnen pflegen.

Von ganz besonderer Wichtigkeit für die organische Chemie ist der bis jetzt noch nicht isolirte Kohlenwasserstoff $C_2H_2$ dadurch, dass er nicht bloss mit Wasserstoff sich zu Methyl zusammensetzt, sondern auch ferner mit letzterem und anderen ähnlichen Radicalen sich weiter in verschiedenen Proportionen vereinigt. Es entstehen auf diese Weise Reihen von unter einander sehr ähnlichen organischen Radicalen, deren einzelne Glieder sich durch die Atomgruppe $C_2H_2$ oder allgemein durch $(C_2H_2)_n$ unterscheiden. Man hat die Glieder solcher Reihen homologe Körper oder Homologe genannt. Den Kohlenwasserstoff $C_2H_2$ kann man demnach als das homologisirende Element bezeichnen. Folgende übersichtliche Zusammenstellung solcher Reihen wird diese Verbindungsweise am besten veranschaulichen:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Methyl | $C_2H_3$ | Vinyl | $C_4H_3$ | Phenyl | $C_{12}H_5$ |
| Aethyl | $C_4H_5$ | | $C_6H_5$ | | $C_{14}H_7$ |
| Propyl | $C_6H_7$ | | $C_8H_7$ | | $C_{16}H_9$ |
| Butyl | $C_8H_9$ | | $C_{10}H_9$ | | $C_{18}H_{11}$ |
| | etc. | | etc. | | etc. |

Die homologen Radicale einer jeden Reihe besitzen, wie man aus ihren Verbindungen schliessen darf, unter sich eine überraschende Aehnlichkeit, ihre Verbindungen sind häufig kaum anders als durch die Elementaranalyse zu unterscheiden. Diejenigen dieser Verbindungen, welche flüchtig sind, zeigen eine auffallende Regelmässigkeit ihrer Siedepunktsdifferenzen, indem fast allgemein für jedes Aequivalent des homologisirenden Kohlenwasserstoffs, welches zu einem jener Radicale hinzutritt, die Siedetemperatur um circa 19 — 20° C. erhöht wird.

Es scheint, dass auch noch andere Kohlenwasserstoffe, z. B. $C_4H_2$, ähnliche Reihen analoger Verbindung bilden können; doch sind derartige Fälle noch zu wenig bekannt.

Eines so überaus einfachen Mittels bedient sich die Natur, um aus zwei Elementen eine weit grössere Anzahl von unter einnander ähnlichen organischen Radicalen hervorzubringen, als die unorganische Natur, z. B. im Barium, Strontium, Calcium besitzt. Dieselben Zwecke, zu deren Erreichung die letztere mehrere verschiedene Elemente verwendet, erzielt die organische Chemie in viel mannigfaltigerer Weise mit zwei oder drei Elementen mittelst der Homologisirung.

Die Fähigkeit des Körpers $C_2H_2$, homologe Reihen unter einander ähnlicher Glieder zu bilden, scheint sich übrigens nicht bloss auf Wasserstoff und die zusammengesetzten Aetherradicale zu erstrecken, sondern auch noch auf andere Elemente sich auszudehnen. Eine solche inter-

essante Reihe homologer Säuren, deren Anfangsglied und Prototyp die Oxalsäure ist, bilden z. B. die Bernsteinsäure, Adipinsäure, Korksäure etc.

vielleicht:

| | | |
|---|---|---|
| Oxalsäure | $HO . C_2O_3$ | |
| Bernsteinsäure | $HO . C_4H_2O_3 = HO . C_2H_2, C_2O_3$ ? | |
| Adipinsäure | $HO . C_6H_4O_3 = HO . C_4H_4, C_2O_3$ ? | |
| Korksäure | $HO . C_8H_6O_3 = HO . C_6H_6, C_2O_3$ ? | |

welche sich als gleiche Oxyde des Radicals $C_2$ betrachten lassen, mit dem der Körper $C_2H_2$ in verschiedenen Proportionen verschmolzen ist. Es ist möglich, dass derselbe sich überhaupt mit jedem Element vereinigen kann, wodurch dann die Chemie eine unabsehbare Menge neuer Radicale gewinnt.

Eine besondere Classe zusammengesetzter Radicale, welche der unorganischen Chemie angehören, bilden die Verbindungen vieler Elemente mit Wasserstoff, die Hydrüre des Stickstoffs: Amid, Ammoniak und Ammonium, der Phosphorwasserstoff, Arsen- Antimonwasserstoff u. a. m. Dieselben sind als Repräsentanten einer weit beträchtlicheren Anzahl analog zusammengesetzter organischer Radicale anzusehen, welche an der Stelle des Wasserstoffs die Aetherradicale oder Kohlenstoffverbindungen von ähnlichem chemischen Charakter enthalten. Radicale dieser Art sind das Methylamin, d. i. Ammoniak, worin 1 At. Wasserstoff durch Methyl vertreten ist $= \left.\begin{matrix} C_2H_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, Dimethylamin: $\left.\begin{matrix} (C_2H_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} N$ und Trimethylamin: $(C_2H_3)_3N$, ferner das Kakodyl, einer Verbindung von As mit $H_2$ correspondirend, welche statt der beiden Wasserstoffatome 2 At. Methyl enthält: $(C_2H_3)_2As$, das Stannäthyl $= (C_4H_5) Sn$ u. a. Im Allgemeinen sind diese Radicale von den vorhin erwähnten Aetherradicalen durch ihre starke Affinität gegen Sauerstoff, Chlor etc. ausgezeichnet, mit denen sie sich meistens direct zu basischen oder sauren Oxyden, Chloriden etc. verbinden. Bei einigen derselben sind diese Verwandtschaftskräfte so stark, dass sie, wie der selbstentzündliche Phosphorwasserstoff, und das Kakodyl an der Luft entflammen. Wir wollen sie von jenen einfacheren, dem Wasserstoff analogen Kohlenwasserstoffen mit dem Namen „gepaarte oder combinirte Radicale" unterscheiden. Ihre Entdeckung gehört, mit Ausnahme des Kakodyls, der neuesten Zeit an, und es ist daher unmöglich, schon jetzt eine allgemeine Charakteristik derselben zu geben.

Seitdem man weiss, dass nicht bloss Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon, sondern auch solche Metalle, welche in der elektrochemischen Spannungsreihe auf der entgegengesetzten Seite stehen, wie Zink und Zinn, combinirte Radicale liefern, lässt sich mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass vielleicht sämmtliche Elemente an dieser Verbindungsweise Theil nehmen können. So kennen wir auch in dem Telluräthyl $(C_4H_5)^\frown Te$ ein gepaartes Radical, aus 1 At. Tellur und Aethyl

bestehend, welches mit dem Stannäthyl hinsichtlich seines chemischen Verhaltens grosse Aehnlichkeit besitzt.

Dass auch der Schwefel sich mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen zu gepaarten Radicalen vereinigt, ist hiernach vorauszusehen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die organischen Dithionsäuren, wie die Methyldithionsäure: $HO.(C_2H_3)^\frown S_2, O_5$, die Phenyldithionsäure: $HO.(C_{12}H_5)^\frown S_2, O_5$, (Benzidunterschwefelsäure), die Naphtyldithionsäure: $HO.(C_{20}H_7)^\frown S_2, O_5$ u. a. Oxyde solcher combinirter Schwefelradicale sind, welche aus 2 At. Schwefel beziehungsweise mit 1 At. Methyl, Phenyl und Naphtyl gepaart, bestehen.

Wenn der Kohlenstoff, ähnlich dem Schwefel, Tellur und den Metallen, sich mit den Aetherradicalen zu neuen gepaarten Radicalen vereinigen kann, so resultiren daraus Kohlenwasserstoffe, die in ihrem chemischen Charakter voraussichtlich weit von den Homologen des Wasserstoffs abweichen. Obgleich bis jetzt noch keiner derselben isolirt worden ist, so sind wir doch beinahe gezwungen, die Existenz vieler solcher Radicale in einer grossen Menge der wichtigsten organischen Verbindungen hypothetisch anzunehmen. Die sogenannten fetten Säuren sowie die Benzoësäure mit ihren Homologen und mehrere andere Säuren, wahrscheinlich auch die Aldehyde sind als Oxyde gepaarter Kohlenstoffradicale zu betrachten, welche stets 2 At. Kohlenstoff mit 1 At. Aetherradical verbunden enthalten. Wir geben daher dem Radical der Essigsäure, dem Acetyl, dessen Zusammensetzung man früher schlechtweg durch die Formel $C_4H_3$ ausdrückte, den rationellen Ausdruck $(C_2H_3)^\frown C_2$ *), und schreiben die

Essigsäure $= HO.(C_2H_3)^\frown C_2, O_3$,
Benzoësäure $= HO.(C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3$,
Acrylsäure $= HO.(C_4H_3)^\frown C_2, O_3$.

Die diesen Säuren zugehörigen Aldehyde, das eigentliche Aldehyd, das Bittermandelöl und Acrolein sind als niedere Oxydationsstufen der betreffenden Radicale anzusprechen:

Aldehyd $= HO.(C_2H_3)^\frown C_2, O$,
Bittermandelöl $= HO.(C_{12}H_5)^\frown C_2, O$,
Acrolein $= HO.(C_4H_3)^\frown C_2, O$.

Gleichwie die organischen Amine, das Stibmethyl und Kakodyl, in der unorganischen Chemie ihre Repräsentanten im Ammoniak, Antimon- und Arsenwasserstoff besitzen, so können wir auch das hypothetische Radical der Ameisensäure, das Formyl $= H^\frown C_2$, als Prototyp der organischen gepaarten Kohlenradicale ansehen.

Eine der Ameisensäure correspondirende Wasserstoffdithionsäure:

---

*) Um diese Paarung symbolisch auszudrücken, verbinden wir das chemische Symbol des gepaarten Elementes mit dem des Paarlings durch das Zeichen $^\frown$ und schreiben demnach die rationelle Formel des Acetyls wie oben $(C_2H_3)^\frown C_2$, die des Kakodyls $= (C_2H_3)_2{}^\frown As$ etc.

$HO . H^\frown S_2, O_5$, welche zu der Methyldithionsäure in einer ähnlichen Beziehung stehen würde, wie die Ameisensäure zur Essigsäure, ist bis jetzt nicht bekannt. An ihrer Existenz dürfte jedoch kaum zu zweifeln sein. Vielleicht giebt sich später der zweifach Schwefelwasserstoff als das Radical dieser noch unbekannten Säure zu erkennen, gleich wie man das Telluräthyl als Radical des Telluräthyloxyds unvermutheter Weise kennen gelernt hat.

So weit gegenwärtig die Erfahrungen reichen, scheint in jenen Radicalen der chemische Charakter der Paarlinge, das heisst des Wasserstoffs und der denselben vertretenden organischen Körper, gegen den des gepaarten Elementes mehr in den Hintergrund zu treten. Ob im Ammoniak Wasserstoff oder Aethyl mit Stickstoff verbunden ist, hat auf die Natur der resultirenden Verbindung einen wenig erheblichen Einfluss. Aber sobald man versucht, den Stickstoff durch ein verwandtes Element, Phosphor, Arsenik oder Antimon, zu substituiren, gewinnt man Radicale von sehr abweichenden Eigenschaften. Das Stibmethyl $(C_2H_3)_3 Sb$ ist nur hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Trimethylamin $(C_2H_3)_3 N$ analog, sein chemischer Charakter aber von diesem wesentlich verschieden.

Wie die genannten Metalle und ausserdem auch der Schwefel, das Tellur und der Kohlenstoff, in verschiedenen Proportionen sich mit Sauerstoff verbinden, so können sie auch mit dem Wasserstoff und dessen organischen Vertretern in mehrfachen Verhältnissen zu gepaarten Radicalen zusammentreten, und es scheint hier, was den elektochemischen Charakter derselben betrifft, eine ähnliche Gesetzmässigkeit obzuwalten, wie bei den verschiedenen Oxyden eines Radicals beobachtet ist. Wie nämlich in der Regel die letzteren in der elektrochemischen Spannungsreihe dem Sauerstoff um so näher rücken, je mehr Sauerstoffatome mit dem Radical sich verbinden, so wird umgekehrt dasselbe Element dadurch, dass es sich mit Wasserstoff, Aethyl etc. vereinigt, in dem Maasse elektropositiver, als es mehr von den letzteren aufnimmt.

Auf eine andere höchst merkwürdige Beziehung hat vor Kurzem zuerst Frankland aufmerksam gemacht, welche zwischen der Zahl der von einem Elemente gebundenen Paarlingsatome und der Sauerstoff-Chlor-, etc. Atome stattfindet, die von dem gepaarten Radicale als Maximum aufgenommen werden können. Beide ergänzen sich nämlich zu derjenigen höchsten Zahl von Atomen, womit das gepaarte Element im freien Zustande an Sauerstoff, Chlor etc. sich zu vereinigen vermag. Das Arsenik z. B., dessen höchste Oxydationsstufe 5 At. Sauerstoff enthält, vermag, nachdem es sich, wie im Kakodyl, mit 2 At. Methyl gepaart hat, im günstigsten Falle (als Kakodylsäure) nur noch 3 At. Sauerstoff aufzunehmen. Das Stibmethylium, aus 1 At. Antimon und 4 At. Methyl bestehend, liefert keine der Antimonsäure oder dem Antimonoxyd entsprechende Sauerstoffverbindung, sondern nur eine einzige Oxydationsstufe, welche bloss 1 At. Sauerstoff enthält. Die 4 At. Methyl

scheinen 4 At. Sauerstoff, welche die Antimonsäure mehr enthält, zu ergänzen. Auch das Stannäthyl, $(C_4H_5)^\frown Sn$, giebt kein dem Zinnoxyd correspondirendes Oxyd (mit 2 At. Sauerstoff), vielmehr nur ein Oxydul.

Frankland hat hieraus folgern zu dürfen geglaubt, dass in dem Kakodyl, Stibmethyl, Stannäthyl u. a. eine wahre Vertretung verschiedener Sauerstoffatome durch eben so viele Atome Methyl oder Aethyl stattfinde, mit anderen Worten, dass die Kakodylsäure Arseniksäure sei, welche 2 At. Methyl an der Stelle von 2 At. Sauerstoff enthalte, und dass das Stannäthyloxyd nach der rationellen Formel: $Sn\left\{\begin{matrix}C_4H_5\\O\end{matrix}\right.$ zusammengesetzt betrachtet werden müsse, worin sich die Substitution von 1 At. Sauerstoff durch 1 At. Aethyl ausspricht. So wenig man dieser Annahme beistimmen kann, so lässt sich doch nicht bezweifeln, dass hier eine Gesetzmässigkeit obwaltet. Berücksichtigung verdient vielleicht der Umstand, dass, wie bekannt, gerade diejenigen Elemente, welche in der elektrochemischen Spannungsreihe dem Kalium zunächst stehen, nämlich die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, sich mit Sauerstoff in nur wenigen Proportionen verbinden, während die auf der entgegengesetzten Seite, wie Chlor, Schwefel, Stickstoff, Phosphor etc., umgekehrt Sauerstoff gerade in sehr vielen Verhältnissen aufnehmen. Wenn daher eins dieser Elemente durch Paarung mit Wasserstoff oder mit Aetherradicalen hinsichtlich seines elektrochemischen Charakters und seiner Affinitäten dem Kalium näher rückt, so wird man seine Eigenschaft, jetzt weniger Sauerstoffatome zu binden als zuvor, als Folge dieser veränderten Stellung in der elektrochemischen Spannungsreihe vielleicht weniger befremdend finden, wenngleich damit noch keineswegs erklärt ist, wie es kommt, dass sich die Zahl der Paarlings- und Sauerstoff-Atome zu einer bestimmten Zahl regelmässig ergänzt.

Es wäre auch denkbar, dass ein jedes Element eine absolut höchste Sättigungscapacität besitzt, und dass derselben nach beiden Seiten hin, sowohl durch Aufnahme eines positiven Elementes, des Wasserstoffs, Aethyls etc., wie durch Verbindung mit einem negativen Element (Sauerstoff, Chlor), Genüge geleistet werden kann, ohne dass darum beide gleiche Functionen zu haben brauchen, wie Frankland annimmt. In diesem Sinne wären etwa die Salpetersäure und das Ammoniumoxyd zu vergleichen, welches letztere in seinem Radical 4 Atome Wasserstoff mit Stickstoff verbunden enthält, während erstere sich als das Oxyd des analogen Radicals $NO_4$ darstellt. Wäre das Amid fähig, wie das Chlor eine der Chlorsäure entsprechende Säure zu liefern, so würde dieselbe vielleicht auch nicht mehr als 3 Atome Sauerstoff enthalten.

Wenngleich wir den Stickstoff, Schwefel, das Acetyl, $(C_2H_3)^\frown C_2$, und Benzoyl, $(C_{12}H_5)^\frown C_2$, als die ersten, entfernteren Radicale der Salpetersäure, Schwefelsäure, Essigsäure und Benzoësäure zu betrachten haben, so stellen sich diese Säuren bei genauerer Betrachtung doch keineswegs

als solche Oxyde dar, deren verschiedene Sauerstoffatome gleichen Werth haben. Im Gegentheil ist anzunehmen und durch die allerneuesten, höchst wichtigen Entdeckungen Gerhardt's ausser Zweifel gestellt, dass durch die Vereinigung der zuvor genannten Radicale mit einer gewissen Zahl von Sauerstoffatomen neue nähere Radicale entstehen, nämlich $NO_4$, $SO_2$, $(C_2H_3)^\frown C_2O_2$ und $(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2$, mit welchen in den durch Oxydation daraus hervorgehenden Säuren je 1 At. Sauerstoff verbunden gedacht werden muss, welches leichter als die übrigen, dem Radical angehörenden Sauerstoffatome durch andere Elemente vertreten werden kann. Die Zusammensetzung der genannten Säuren würde demnach durch folgende rationelle Formeln auszudrücken sein, in denen die einzelnen näheren Bestandtheile, wie wir sie uns zusammengruppirt denken, angegeben sind:

| | |
|---|---|
| Oxalsäure | $HO.(C_2O_2)O$, |
| Schwefelsäure | $HO.(SO_2)O$, |
| Salpetersäure | $HO.(NO_4)O$, |
| Essigsäure | $HO.[(C_2H_3)^\frown C_2, O_2]O$, |
| Benzoësäure | $HO.[C_{12}H_5)^\frown C_2, O_2]O$. |

Gleich wie die Aetherradicale den Wasserstoff, z. B. im Ammoniak substituiren, so scheinen auch jene sauerstoffhaltigen Radicale der Essigsäure, Benzoësäure etc. für den Wasserstoff eintreten zu können. Am unzweideutigsten beobachtet man diese Vertretung beim Ammoniak und hat eben daraus den sichersten Beweis für die Existenz solcher Radicale entnommen. Die Verbindungen, welche man bislang für die Amide organischer Säuren gehalten hat, sind, wie Gerhardt gezeigt hat, Ammoniake, in denen das eine Wasserstoffatom durch eins der bezeichneten Radicale ersetzt ist. Die Zusammensetzung des Acetamids ist demnach durch die rationelle Formel: $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)^\frown C_2, O_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N$ auszudrücken. Auch die beiden anderen Wasserstoffatome dieses neuen Ammoniaks können durch $(C_2H_3)^\frown C_2, O_2$ oder andere ähnliche Körper substituirt werden, so dass man zuletzt die Verbindung $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)^\frown C_2, O_2\\ (C_2H_3)^\frown C_2, O_2\\ (C_2H_3)^\frown C_2, O_2\end{matrix}\right\} N$ erhält.

Wenn ein Körper von dieser Zusammensetzung mit dem Ammoniak verglichen wird, so kann dies nur mit Rücksicht auf die Gruppirung seiner näheren Bestandtheile geschehen. In seinen chemischen Eigenschaften zeigt derselbe kaum noch eine Aehnlichkeit damit. Während durch Substitution von ein, zwei oder drei Atomen Wasserstoff im Ammoniak durch Aethyl, Methyl und andere analoge Kohlenwasserstoffe wieder wahre Ammoniake gewonnen werden, die wie jenes sich mit Wasserstoffsäuren direct zu Salzen vereinigen, geht den Verbindungen von dem Ammoniaktypus, welche 1 At. $(C_2H_3)^\frown C_2, O_2$ oder ein analoges Radical an der Stelle von 1 At. Wassserstoff enthalten, jene Eigenschaft völlig ab. Das Acetamid ist ein indifferenter Körper, nicht mehr fähig, mit

Säuren Salze zu geben. Im Gegentheil verhalten sich die Ammoniake, worin 2 At. Wasserstoff durch derartige sauerstoffhaltige Radicale ersetzt sind, selbst wie starke Säuren. Hieraus erhellt, dass es für die chemische Natur eines Körpers wie des Ammoniaks keineswegs bedeutungslos ist, welche Stoffe als Substituirungselemente an der Stelle des Wasserstoffs eintreten. Wahre Substitutionen, wodurch der chemische Charakter der ursprünglichen Verbindung nicht wesentlich verändert wird, können nur durch ähnliche einfache oder zusammengesetzte Elemente geschehen; bei der Substitution durch heterogene Radicale bleibt nur der Typus erhalten, aber die generellen Charaktere ändern sich.

Höchst merkwürdiger Art sind die Substitutionen, welche in organischen Verbindungen durch die Haloide bewirkt werden. Ohngeachtet Wasserstoff und Chlor in der elektrochemischen Spannungsreihe die entgegengesetzten Stellen einnehmen, können sie doch bis zu einem gewissen Grade einander vertreten, in der Weise, dass der Typus der Verbindungen, in denen solche Substitutionen vor sich gehen, häufig sogar auch ihr chemischer Charakter erhalten bleibt. Die ältesten und für die Geschichte der Substitutionen besonders wichtigen Beispiele dieser Art sind die Chloressigsäure und das Chloranilin. Durch Einwirkung von Chlorgas auf concentrirte Essigsäure geht dieselbe unter gleichzeitiger Salzsäurebildung zuletzt in die Trichloressigsäure über, einen der Essigsäure sehr ähnlichen Körper, welcher an der Stelle der drei Wasserstoffatome im Radical der Essigsäure eben so viel Chloratome enthält. Noch deutlicher in die Augen fallend ist die Rolle, welche das Chlor in derartigen Substitutionsproducten spielt, bei dem Chloranilin, einer dem Ammoniak ähnlichen und ähnlich constituirten Basis, deren rationelle Zusammensetzung durch die Formel: $\left.\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix}\right. \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$ auszudrücken ist. Sie ist Anilin, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$, in dessen 1 At. Wasserstoff vertretenden Kohlenwasserstoff $C_{12}H_5$ (Phenyl) 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Chlor ersetzt sind. Trotz des Gehaltes an 2 At. Chlor ist dieser Körper noch immer eine Basis, gleich dem Anilin und Ammoniak fähig, mit Wasserstoffsäuren Salze zu bilden, aus denen es eben so leicht wie jene durch Kali unverändert wieder abgeschieden wird. Dass in der Chloressigsäure und dem Chloranilin das Chlor eine andere Rolle spielt, wie in den gewöhnlichen Haloidsalzen und selbst wie in dem Chloräthyl, geht schon aus dem Umstande hervor, dass sie sich darin nicht wie in den unorganischen Chloriden durch Schwefel, Sauerstoff und verwandte Elemente auswechseln lassen. Die gewöhnlichen Mittel, Chlor in den löslichen Chloriden nachzuweisen, lassen uns hier gänzlich im Stiche. Ohne totale Zerstörung solcher chlorirter Verbindungen können wir das Chlor in den im Wasser löslichen nur durch im *status nascens* befindlichen Wasserstoff in Form von Salzsäure etc. wieder eliminiren, indem dann

häufig die ursprünglichen Stoffe regenerirt werden. Auf diese Weise sind wir leicht im Stande, die Chloressigsäure in normale Essigsäure, das Chloranilin in Anilin zurückzuführen. Diese höchst wichtige Thatsache liefert zugleich den Beweis, dass in Folge der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor der Typus jener Verbindung nicht verändert wird, mit anderen Worten, dass nach Einwirkung des Chlors z. B. auf Essigsäure die Gruppirung ihrer näheren Bestandtheile dieselbe geblieben ist.

Gleichwie die Haloide besitzen auch andere zusammengesetzte Körper, wie $SO_2, NO_4$ und $H_2N$, die Fähigkeit, die Rolle des Wasserstoffs in organischen Verbindungen zu spielen, und zwar zuweilen so vollkommen, dass es oft schwer wird, derartige Substitutionsproducte von den ursprünglichen Körpern zu unterscheiden. Es sind diese Substitutionserscheinungen nicht zu verwechseln mit den obigen Vertretungen des Wasserstoffs z. B. im Ammoniak durch die sauerstoffhaltigen Säureradicale oder durch die Aetherradicale, wo der substituirte Wasserstoff als selbstständiges Glied der Verbindung auftritt; es handelt sich vielmehr in allen jenen Fällen um die Elimination von Wasserstoff in Kohlenwasserstoffen und solchen schon zusammengesetzten Körpern, welche als einheitliches Ganze bereits die Stellvertreter von Wasserstoff sind. — Ein Beispiel möge dies erläutern. In der Essigsäure, welche das gepaarte Radical $(C_2H_3)^\frown C_2$ (Acetyl) enthält, spielt der Kohlenwasserstoff $C_2H_3$, das Methyl, dieselbe Rolle, wie der einfache Wasserstoff im Formyl $H^\frown C_2$, dem Radical der Ameisensäure, und wir können uns demnach das Acetyl als Formyl denken, worin H durch $C_2H_3$ substituirt ist, welches also zu dem Acetyl in einem ähnlichen Verhältnisse steht wie das Ammoniak, $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, zu dem Methylamin, $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Die vorhin gedachten Substitutionen durch die Haloide, sowie durch Amid, Untersalpetersäure etc. beziehen sich nicht auf Verbindungen, in denen als selbstständiges Element auftretender Wasserstoff noch zu substituiren ist, sondern auf die wasserstoffhaltigen Stellvertreter desselben, die Kohlenwasserstoffe Methyl, Aethyl etc. — Gleichwie das im Acetyl präexistirende Methyl seine drei Wasserstoffatome gegen drei Chloratome vertauscht, ohne aufzuhören Acetyl zu sein, so können wir in verwandte Verbindungen, oder vielmehr in deren Radicale auch $NO_4$ an die Stelle von H einführen. Sehr eclatante Beispiele hiervon liefern das Nitranilin, $\left.\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}\\H_2\end{matrix}\right\}N$, welches, dem Chloranilin ähnlich, ebenfalls und trotz des Gehaltes an Untersalpetersäure noch eine starke Basis ist, und die Nitrophenylsäuren, direct leicht zu gewinnende Substitutionsproducte der Phenylsäure, $HO\,.\,(C_{12}H_5)\,O$, in deren Radical $C_{12}H_5$ mehrere Atome Wasserstoff der Reihe nach durch eine gleiche Anzahl von $NO_4$-

Atomen sich vertreten lassen. Folgende Zusammenstellung der verschiedenen Abkömmlinge der Phenylsäure, welche durch directe Substitutionen des im Phenylradical enthaltenen Wasserstoffs erhalten sind, wird die Beziehungen derselben zu der ursprünglichen Verbindung am besten veranschaulichen:

$$HO\,.\,(C_{12}H_5)\,O \quad \ldots\ldots \quad \text{Phenylsäure,}$$

$$HO\,.\left(C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\Cl\end{Bmatrix}\right)O \quad \ldots \quad \text{Chlorphenylsäure,}$$

$$HO\,.\left(C_{12}\begin{Bmatrix}H_3\\Cl_2\end{Bmatrix}\right)O \quad \ldots \quad \text{Dichlorphenylsäure,}$$

$$HO\,.\left(C_{12}\begin{Bmatrix}H_2\\Cl_3\end{Bmatrix}\right)O \quad \ldots \quad \text{Trichlorphenylsäure,}$$

$$HO\,.\left(C_{12}\begin{Bmatrix}H_2\\Br_3\end{Bmatrix}\right)O \quad \ldots \quad \text{Tribromphenylsäure,}$$

$$HO\,.\,(C_{12}Cl_5)\,O \quad \ldots\ldots \quad \text{Perchlorphenylsäure,}$$

$$HO\,.\left(C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\NO_4\end{Bmatrix}\right)O \quad \ldots \quad \text{Nitrophenylsäure,}$$

$$HO\,.\left(C_{12}\begin{Bmatrix}H_3\\(NO_4)_2\end{Bmatrix}\right)O \quad \ldots \quad \text{Dinitrophenylsäure,}$$

$$HO\,.\left(C_{12}\begin{Bmatrix}H_2\\(NO_4)_3\end{Bmatrix}\right)O \quad \ldots \quad \text{Trinitrophenylsäure.}$$

Ohne Kenntniss dieser Substitutionsgesetze würde man durch blosse Vergleichung der empirischen Formeln der Phenylsäure, $HO\,.\,C_{12}H_5O$, und Nitrophenylsäure, $HO\,.\,C_{12}H_4NO_5$, und gar der Trinitrophenylsäure, $HO\,.\,C_{12}H_2N_3O_{13}$, schwerlich eine Beziehung in der Zusammensetzungsweise derselben entdecken, weshalb auch Berzelius, welcher die Möglichkeit der Vertretung des Wasserstoffs durch Untersalpetersäure in Zweifel zog, jene als heterogene Verbindungen betrachtete.

Die Vertretbarkeit des Wasserstoffs in organischen Radicalen durch die genannten Elemente ist übrigens weder unbeschränkt, noch gestatten alle Radicale (und alle Verbindungen derselben) in gleicher Weise derartige Substitutionen. Während das Phenyl, gleichviel in welcher Verbindung es auftritt, in der Phenylsäure sowohl, wie im Anilin, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$, in der Benzoësäure, $HO\,.\,(C_{12}H_5)^\frown C_2,O_3$, wie in der Phenyldithionsäure, $HO\,.\,(C_{12}H_5)^\frown S_2,O_5$, durch Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure stets nur in so weit verändert wird, als dadurch Substitutionsproducte entstehen, worin der Typus des Phenyls unverändert erhalten ist, gestattet die Aethylgruppe den Austausch des Wasserstoffs durch Chlor etc., ohne in Körper zu zerfallen, die einem anderen Typus angehören, nur in gewissen Verbindungen, vorzugsweise in denen, wo das Aethyl als Paarling combinirter Radicale auftritt, ausserdem auch in den sogenannten zusammengesetzten Aetherarten, wie in essigsaurem Aethyloxyd. Versucht man dagegen von den einfacheren Aetherarten, Aethyloxyd oder Aethylchlo-

rür, Substitutionsproducte zu gewinnen, so erhält man statt der gechlorten Aether Verbindungen, welche der Acetylreihe angehören. Im freien Aethyloxyd, Aethyloxydhydrat, Aethylchlorür etc. lässt sich der Wasserstoff ohne Störung des chemischen Gleichgewichts der das Aethyl constituirenden Atomgruppe nicht substituiren.

Ueberhaupt scheinen die Substitutionsprocesse in den organischen Radicalen desto leichter von Statten zu gehen, je fester die entsprechenden Bestandtheile mit einander verbunden sind, und dies ist vielleicht auch die Ursache, weshalb das essigsaure Aethyloxyd die Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor bis auf das letzte Wasserstoffatom gestattet, ohne in der Gruppirung seiner näheren Bestandtheile eine Veränderung zu erleiden, während das freie Aethyloxyd sich umgekehrt verhält. Man kann sich vorstellen, dass die Atomgruppe $C_4H_5O$ durch Vereinigung mit einer Säure eine grössere Stabilität erlangt, als ihr im freien Zustande eigen ist, gleichwie die Cyansäure im freien Zustande viel geringere Beständigkeit besitzt, als in Verbindung mit Basen.

Wenn es nicht immer gelingt, in den chlorhaltigen Substitutionskörpern das Chlor wieder gegen Wasserstoff auszutauschen, wenn wir z. B. vergeblich versuchen, das gechlorte essigsaure Aethyloxyd, $C_4Cl_5O \cdot (C_2Cl_3)^\frown C_2, O_3$, wieder in normales essigsaures Aethyloxyd zurückzuführen, so liegt der Grund hiervon hauptsächlich darin, dass mit dem Eintritt des Chlors an die Stelle des Wasserstoffs der Zusammenhalt der Elemente in der Gruppe $C_4Cl_5O$ bis zu dem Grade gelockert wird, dass es nur eines schwachen Impulses, wie gelinder Erhitzung oder Berührung mit Alkohol, Alkalien etc., bedarf, um jene Atomgruppe zu vernichten und in andere Verbindungen aufzulösen. Deshalb erfolgt auch unter den Verhältnissen, wo man den gechlorten Essigäther mit Wasserstoff im *status nascens* in Berührung bringt, statt der gewünschten Reproductionen von Essigäther stets eine tiefer eingreifende Metamorphose, in Folge deren unmittelbar zwar wieder Essigsäure, aber nicht die Aethyloxydverbindung derselben regenerirt werden kann.

Die in Folge von Substitution durch die Haloide, Untersalpetersäure, Amid, schweflige Säure etc. entstandenen Radicale nennen wir im Gegensatz zu den primären die secundären Radicale. So sind das Nitrophenyl und Trichloracetyl die secundären Radicale, abgeleitet von Phenyl und Acetyl, den primären Radicalen. Die Verbindungen der letzteren sind im Allgemeinen die gewöhnlicheren und bekannteren, doch kommen auch einzelne Fälle vor, wo wir nur von den secundären Radicalen Verbindungen kennen, und die entsprechenden der primären Radicale noch nicht dargestellt haben. Dies gilt z. B. von der Chlorniceinsäure, $HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}O_3$, in welcher das Chlor offenbar die Rolle des Wasserstoffs spielt, und die vielleicht das gepaarte Radical $\left(C_{10}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2$ enthält. Die derselben entsprechende Niceinsäure, $HO \cdot C_{12}H_5O_3$, ist

bis jetzt noch nicht erhalten, obwohl an ihrer Existenz kaum gezweifelt werden kann. In einigen Fällen, wo ebenfalls nur Verbindungen secundärer Radicale bekannt sind, ist es schwer, zu bestimmen, welchen primären Radicalen dieselben zugehören. Von den in der Anisylsäure, $C_{16}H_7O_5$, enthaltenen fünf Sauerstoffatomen gehören zwei wahrscheinlich dem Radical selbst an, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel $(C_{14}H_7O_2)^\frown C_2$ ausdrücken lässt. Es ist bis jetzt zweifelhaft, in welcher Form diese beiden Sauerstoffatome in dem Paarlinge jenes Radicals enthalten sind. Ob sie vielleicht 2 At. Wasserstoff vertreten, und ob überhaupt eine Substitution des Wasserstoffs in organischen Radicalen durch Sauerstoff Statt hat, bleibt für den Augenblick eine offene Frage.

Es ist bis jetzt eben so wenig gelungen, überhaupt eines der vielen hypothetischen secundären Radicale aus ihren Verbindungen abzuscheiden. Obgleich das Gelingen dahin zielender Versuche nicht geradezu in Abrede gestellt werden kann, so sind dabei doch jedenfalls noch grössere Schwierigkeiten zu überwinden, als die so selten geglückte Isolirung der primären Radicale darbietet, hauptsächlich aus dem Grunde, weil, wie bereits oben erwähnt ist, die Elemente in den secundären Radicalen im Allgemeinen viel loser gebunden sind, wie in jenen.

Es bleibt noch die Frage zu erörtern, wie die Bildung secundärer Radicale und namentlich die Substituirbarkeit des Wasserstoffs durch Chlor mit der elektrochemischen Theorie in Einklang zu bringen sei. Dieser Theorie gemäss kann die chemische Natur einer Verbindung von der Natur ihrer Bestandtheile nicht unabhängig gedacht werden, nur solche Elemente (Kalium und Natrium) können daher mit einem dritten (z. B. Chlor) analoge Verbindungen erzeugen und einander substituiren, welche mit ähnlichen chemischen Affinitäten begabt sind. Es giebt aber wohl kaum zwei Körper, welche bezüglich ihres chemischen Charakters von einander entfernter stehen, als die Elemente Wasserstoff und Chlor. Da wo wir dieselben einander vertreten sehen, ist daher anzunehmen, dass das eine derselben, oder vielleicht beide, andere elektrochemische Eigenschaften besitzen, als wir ihnen beizulegen gewohnt sind. Mehrere Thatsachen lassen sich zur Unterstützung dieser Annahme anführen.

So leicht es ist, in den unorganischen binären Verbindungen festzustellen, welches der constituirenden Elementen das elektropositive und welches das negative Glied sei, so schwer wird es, von den einfachsten organischen Verbindungen uns darüber Rechenschaft zu geben. Wir wissen, dass hohe Temperatur unter prädisponirender Mitwirkung des Kaliums die unter gewöhnlichen Verhältnissen schlummernden Verwandtschaftskräfte des Kohlenstoffs und Stickstoffs erregt, aber welche Stellung diese beiden Elemente im Augenblick ihrer Vereinigung in der elektrochemischen Spannungsreihe erhalten, darüber wissen wir eben so wenig, als wir zu bestimmen vermögen, ob im Methyl der Kohlenstoff oder Wasserstoff das positivere Element sei.

Ist es aber denkbar, dass der elektropositive Wasserstoff und das

negative Chlor in einem Zustande existiren, wo sie sich dieser elektrochemischen Eigenschaften bis zu einem Grade entäussert haben, dass sie sich in ihren Verbindungen einander vertreten können?

Ich glaube, wir dürfen diese Frage bejahen. Es ist eine längst bekannte Thatsache, dass manche Elemente im freiem Zustande mit ganz anderen und zwar viel schwächeren Affinitäten begabt sind, als da, wo sie sich im Entstehungsmomente befinden. Eben der Wasserstoff, welcher im *status nascens* vielen Oxyden, z. B. der Salpetersäure, so leicht Sauerstoff entzieht, lässt dieselbe, sobald er, im gasförmigen Zustande einmal abgeschieden, damit in Berührung kommt, völlig unverändert, und es nimmt daher der einmal entbundene Wasserstoff in der elektrochemischen Spannungsreihe augenscheinlich einen ganz anderen Platz ein, wie das im *status nascens* befindliche Element; mit anderen Worten der Wasserstoff ist nicht absolut elektropositiv. In gleicher Weise, aber in umgekehrtem Sinne, lässt sich diese Vorstellung auf das Chlor und andere anwenden.

Den unzweideutigsten Beweis für die Annahme, dass ein und dasselbe Element unter gleichen äusseren Verhältnissen bald starke Verwandtschaftskräfte äussern, bald sich als beinahe indifferenter Körper zeigen, also einen durchaus verschiedenen elektrochemischen Charakter annehmen kann, liefert die von Schrötter gemachte Entdeckung des amorphen Phosphors, dessen chemisches Verhalten mit dem des normalen Phosphors so wenig Aehnlichkeit besitzt, dass man beide für ganz verschiedene Elemente halten würde, wenn man nicht verstände, den einen in den anderen zu verwandeln. Darf man nach solchen Erfahrungen die Möglichkeit bezweifeln, dass auch Wasserstoff und Chlor in einem anderen als dem gewöhnlichen Zustande existiren können, und dass sie da, wo sie einander substituiren, in ihren Eigenschaften vielleicht eben so ähnlich sind, wie etwa Sauerstoff und Schwefel? Sollte sich diese Ansicht als richtig erweisen, so würde damit der Widerspruch, in dem die Substitutionserscheinungen mit der elektrochemischen Theorie zu stehen scheinen, gehoben sein. Immerhin jedoch würde man leichtsinnig handeln, wollte man auf Grund einer einzigen Thatsache sogleich eine Theorie verwerfen, welche sich bis jetzt als zuverlässige Führerin in der Wissenschaft bewährt hat. Manche paradoxe Erscheinung hat erst in späterer Zeit eine befriedigende Erklärung erhalten.

Wenn vorhin gesagt worden ist, die Essigsäure und das Anilin erleiden bei der Substitution des Wasserstoffs durch Chlor keine wesentliche Aenderung ihres chemischen Charakters, so hat dies nicht den Sinn, als ob es für die Natur der Verbindung völlig gleichgültig sei, ob sie Wasserstoff oder an dessen Stelle Chlor enthalte; vielmehr ist damit nur die Thatsache ausgesprochen, dass die Chloressigsäure die sauren Eigenschaften der Essigsäure, das Chloranilin den basischen Charakter des Anilins beibehalten haben. Bei genauerer Untersuchung erkennt man leicht, dass das Chlor, wo es den Wasserstoff substituirt, von seinem, wenn man

so sagen darf, ursprünglichen negativen Charakter stets etwas beibehält und davon, zwar in geringem Maasse aber doch in deutlich wahrnehmbarer Weise, auf die Verbindung, in welche es als Substitut des Wasserstoffs eintritt, überträgt. Am bemerkbarsten ist dies bei den Substitutionsproducten des Anilins. So sehr auch das Chlor- und Bromanilin in ihren Grundeigenschaften (ihrer Basicität) dem Anilin analog sind, so hat doch die Stärke der Basicität des Anilins durch den Eintritt von Chlor und Brom an die Stelle von 1 Atom Wasserstoff merklich abgenommen; das Bromanilin ist eine schwächere Basis als das Anilin. In dem Dibromanilin macht sich der Einfluss des Broms noch deutlicher bemerkbar; das Dibromanilin besitzt nur sehr undeutliche basische Eigenschaften. Das Tribromanilin endlich ist ein völlig indifferenter Körper und dem Anilin nur durch seine Abstammung und Zusammensetzung verwandt. — Wie in diesem Falle mit jedem Atom Chlor oder Brom, welches eintritt, die Basicität des Anilins abnimmt, so sieht man umgekehrt die Säuren dadurch an Acidität meist gewinnen. Die Chloracetylsäure ist, obwohl weniger beständig, doch eine stärkere Säure, als die Acetylsäure, die Trichlormethyldithionsäure stärker als die Methyldithionsäure etc. Dies möge genügen, um die Ansicht zu unterstützen, dass die Natur einer Verbindung immer von der Natur ihrer Bestandtheile abhängig bleibt, und dass es nicht gleichgültig ist, welches Element einen bestimmten Platz darin einnimmt. Ich werde in Folgendem bei der Besprechung der Substitutionstheorie auf diesen Gegenstand wieder zurückkommen.

## Geschichtliche Bemerkungen zur Radicaltheorie.

In den Jahren 1815—1817 machte Berzelius die wichtige Beobachtung, dass sich die organischen Körper mit den unorganischen Oxyden in bestimmten oft multipeln Verhältnissen vereinigen, und bauete auf diese Aehnlichkeit in den Verbindungsverhältnissen der organischen, Sauerstoff enthaltenden Körper mit den unorganischen Oxyden die Hypothese*), dass jene ebenfalls als Oxyde zu betrachten seien, und sich von den unorganischen Oxyden dadurch unterscheiden, dass sie ein zusammengesetztes Radical enthalten. „Wir finden,“ sagt Berzelius in der zweiten schwedischen Auflage seines Lehrbuchs (Bd. I, S. 544. Stockholm 1817), „dass der Unterschied zwischen organischen und unorganischen Körpern darin besteht, dass in der unorganischen Natur alle oxydirten Körper ein einfaches Radical haben, alle organischen Substanzen dagegen von Oxyden mit zusammengesetztem Radical ausgemacht werden etc.“

Obgleich diese Hypothese in der fast gleichzeitigen Entdeckung des Cyans und seiner Verbindungen eine ausgezeichnete Stütze hatte, so fand sie doch nicht sogleich die allgemeine verdiente Beachtung. Erst

*) Vergl. Berzelius Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. Bd. IV, S. 33 ff.

beinahe 20 Jahre später, nach der Entdeckung der Benzoylverbindungen von Wöhler und Liebig, fing man an, ihr grössere Aufmerksamkeit zu schenken. Inzwischen tauchten verschiedene andere, zum Theil rein willkürliche, zum Teil auf vereinzelte Thatsachen gegründete Ansichten über die chemische Constitution der organischen Verbindungen auf. Die Untersuchungen der Chemiker waren in jenem Zeitraume hauptsächlich auf die Aetherarten und deren Abkömmlinge gerichtet, und diese, als die am besten bekannten Verbindungen, wurden daher vorzugsweise als Prüfsteine der verschiedenen Betrachtungsweisen benutzt.

Was der allgemeineren Annahme und Anwendung der Radicaltheorie, nachdem sie von Berzelius ausgesprochen war, am meisten hindernd im Wege stand, war die fast gleichzeitig von Gay-Lussac gemachte Beobachtung, dass das spec. Gewicht des Aetherdampfs mit dem von 2 Vol. ölbildendes Gas und 1 Vol. Wasserdampf übereinstimmt, die Dampfdichte des Alkohols aber der von 1 Vol. ölbildendes Gas und 1 Vol. Wasserdampf gleich ist, woraus er folgerte, dass der Alkohol als eine Verbindung von 1 Vol., der Aether als eine Verbindung von 2 Vol. ölbildendes Gas mit 1 Vol. Wasser betrachtet werden könne. Diese Ansicht schien mit der bekannten Thatsache, dass der Alkohol durch Wasserentziehung, wenn Schwefelsäure darauf einwirkt, direct in Aether oder ölbildendes Gas verwandelt wird, in schönster Uebereinstimmung zu stehen. Sie wurde später, im Jahre 1828, von Dumas und Boullay weiter ausgeführt und auf alle übrigen Aetherarten ausgedehnt. Diese beiden Chemiker betrachteten die Aetherarten als Verbindungen des ölbildenden Gases: $C_4H_4$ (des Aetherins nach Berzelius), und das Aetherin selbst als einen dem Ammoniakgas analogen Körper, welcher durch Vereinigung mit 1 At. Wasser Aether, mit 2 At. Wasser Alkohol, mit 1 At. Salzsäure den Chloräther, mit 2 At. Schwefelsäurehydrat die Aetherschwefelsäure, mit 1 At. Oxalsäurehydrat den Oxaläther etc. bilde. Die Analogie dieser Verbindungen mit den Ammoniakverbindungen erhellt aus nachstehenden Formeln:

| | |
|---|---|
| $C_4H_4$ . . . . . . . . | Aetherin, |
| $C_4H_4,\ HO$ . . . . . | Aether, |
| $C_4H_4,\ 2HO$ . . . . . | Alkohol, |
| $C_4H_4,\ HCl$ . . . . | Chloräther, |
| $C_4H_4,\ HO.C_2O_3$ . . | Oxaläther, |
| $C_4H_4,\ 2(HO.SO_3)$ . . | Aetherschwefelsäure, |
| $NH_3$ . . . . . . . . | Ammoniak, |
| $NH_3,\ HO$ . . . . . | Ammoniumoxyd, |
| $NH_3,\ HCl$ . . . . . | Salmiak, |
| $NH_3,\ HO.C_2O_3$ . . . | Oxalsaures Ammoniak, |
| $NH_3,\ 2(HO.SO_3)$ . . | Saures schwefelsaures Ammoniak. |

Diese Hypothese oder die sogenannte Aetherintheorie war der erste Versuch, eine Reihe von Körpern durch ein gemeinschaftliches Band mit einander in Beziehung zu bringen; sie macht in dieser Hinsicht den An-

fang einer neuen Periode und ist daher für die Geschichte der Chemie von grösster Wichtigkeit.

Bald nachher, im Jahre 1832, erfolgte die epochemachende Entdeckung der Benzoylverbindungen von Wöhler und Liebig, welche Berzelius mit Recht als den Anfang eines neuen Tages in der organischen Chemie bezeichnet hat. Diese Entdeckung bestätigte die schon 16 Jahre zuvor von Berzelius ausgesprochene Vermuthung, dass in den organischen Verbindungen zusammengesetzte Radicale enthalten seien, welche darin eine ähnliche Rolle spielen, wie die einfachen Radicale der unorganischen Chemie. Denn obwohl es nicht gelang, das Benzoyl, $C_{14}H_5O_2$, selbst zu isoliren, so ergab sich doch eine vollständige Uebereinstimmung desselben mit den unorganischen Radicalen daraus, dass sich diese Atomgruppe unverändert auf eine Reihe von Elementen, Sauerstoff, Chlor, Brom, Cyan, Schwefel etc. übertragen lässt und damit Verbindungen liefert, welche mit bekannten unorganischen Oxyden, Chloriden, Cyanüren, Sulfiden u. s. w. die auffallendste Aehnlichkeit besitzen.

Jene Erfahrungen führten Berzelius direct zur Aufstellung der unter dem Namen der Aethyltheorie bekannten Hypothese, dass in den Aetherarten, gleichwie in den Benzoylverbindungen, ein zusammengesetztes Radical, das Aethyl: $C_4H_5$, existire, und dass jene als binäre Verbindungen dieses Radicals mit Sauerstoff, Chlor, Cyan u. s. w. anzusehen seien.

Dieser Hypothese gemäss, welche besonders in Liebig einen warmen Vertheidiger fand, betrachten wir noch jetzt die vorhin namhaft gemachten Aetherarten nach folgenden rationellen Formeln zusammengesetzt:

| | | |
|---|---|---|
| Aethyl . . . . . | $(C_4H_5)$ | |
| Aethyloxyd . . . . | $(C_4H_5)O$ . . . . . . . | Aether, |
| Aethyloxydhydrat . . | $(C_4H_5)O.HO$ . . . . | Alkohol, |
| Aethylchlorür . . . | $(C_4H_5)Cl$ . . . . . . | Chloräther, |
| Oxalsaures Aethyloxyd | $(C_4H_5)O.C_2O_3$ . . . . | Oxaläther, |
| Aethyloxydschwefelsäure | $(C_4H_5)O.SO_3 + HO.SO_3$ | Aetherschwefelsäure. |
| etc. | etc. | |

Wenige Jahre später bekannte sich auch Dumas, welcher bis dahin der Aetherintheorie gehuldigt hatte, zu der Ansicht, dass die organischen Stoffe Verbindungen zusammengesetzter Radicale seien, und dass das Aethyl als das Radical der Aetherarten angesehen werden müsse. Dumas scheint jedoch nur mit Widerstreben den Argumenten, welche besonders von Liebig zu Gunsten der Radicaltheorie geltend gemacht waren, nachgegeben zu haben, und sagte sich zwei Jahre später ganz davon los, nachdem er im Jahre 1839 die Entdeckung gemacht hatte, dass die Essigsäure durch Einwirkung von Chlor in eine Säure verwandelt wird, welche 3 At. Chlor anstatt 3 At. Wasserstoff enthält und noch mit ähnlichen Eigenschaften begabt ist, wie die Essigsäure selbst. Er begründete hiermit eine neue Theorie, die Typentheorie, indem er sich dabei zugleich auf

einige frühere Beobachtungen stützte, dass nämlich Chlorgas dem Wachs, Terpentinöl und anderen unter Salzsäurebildung Wasserstoff entzieht, und dass dafür eine gleiche Anzahl Chloräquivalente an seine Stelle tritt. Im Widerspruch mit der elektrochemischen Theorie beruht, nach Dumas, die Rolle, welche ein Grundstoff in der organischen Zusammensetzung spielt, nicht auf den ursprünglichen Eigenschaften desselben, sondern vielmehr auf dem Platze, welchen er in der Verbindung einnimmt. Es können, nach seiner damaligen Auffassung, in einer organischen Verbindung die einzelnen Elemente Atom für Atom durch andere vertreten werden, gleichgültig welchen elektrochemischen Charakter sie besitzen, ohne dass dadurch in der molekularen Gruppirung der Atome eine wesentliche Veränderung hervorgebracht wird. Die molekulare Gruppirung der Atome in der Chloressigsäure und dem Perchloräther, $C_4Cl_5O$, ist noch dieselbe, wie in der Essigsäure und dem Aether, obgleich aller Wasserstoff darin durch Chlor verdrängt ist. — Abgesehen von den gewöhnlichen Substitutionen, wo die negativen Elemente: Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Cyan etc. einander vertreten, sind bei den organischen Verbindungen bis jetzt nur Substitutionen des Wasserstoffs durch Chlor etc. beobachtet. Die Annahme Dumas, dass auch Kohlenstoff durch andere Elemente ersetzt werden könne, war jedenfalls eine voreilige, durch keine Beobachtung motivirte. —

Körper, welche eine gleiche Anzahl von Atomen und diese auf einerlei Weise verbunden enthalten, gehören jener Theorie zufolge einer natürlichen Familie derselben organischen Type an. Dumas unterscheidet chemische und mechanische Typen. Die chemischen Typen umfassen alle diejenigen Körper, welche eine gleiche Anzahl von Atomen auf einerlei Weise verbunden enthalten und mit ähnlichen Grundeigenschaften begabt sind. Die Essigsäure, $C_4H_4O_4$, und Chloressigsäure, $C_4{}^{H}_{Cl_3}O_4$, gehören daher denselben chemischen Typen an, ferner Aldehyd, $C_4H_4O_2$, und Chloral, $C_4{}^{H}_{Cl_3}O_2$, Chloroform, $C_2HCl_3$, und Sumpfgas, $C_2H_4$ etc. Zu den mechanischen Typen gehören, nach Dumas, alle Verbindungen, in deren zusammengesetzten Atomen die Anzahl der Atome von Grundstoffen gleich ist, welche aber dabei die verschiedensten Eigenschaften besitzen können. Folgende Zusammenstellung möge hierzu als Beispiel dienen:

| | |
|---|---|
| Methyloxyd . . . | $C_2\ H_3\ O$, |
| Ameisensäure . . | $C_2\begin{cases}H\\O_2\end{cases}O$, |
| Methylchlorür . . | $C_2\ H_3\ Cl$, |
| Chloroform . . . | $C_2\ Cl_3\ H$, |
| Sumpfgas . . . . | $C_2\ H_3\ H$, |
| Kohlensuperchlorid . | $Cl\ C_2\ Cl_3$. |

Obige in ihren Eigenschaften ganz abweichende Verbindungen sind

nach Dumas Glieder einer grossen natürlichen Familie, einer molekularen oder mechanischen Type, da sie eine gleiche Anzahl von Elementen und diese auf gleiche Weise gruppirt enthält.

Dergleichen Formelspiele gehören eigentlich nicht in ein Lehrbuch der Chemie, und würden auch hier wie viele andere ähnliche unerwähnt geblieben sein, wenn sie nicht ein geschichtliches Interesse hätten und nicht lange Zeit hindurch von den ausgezeichnetsten Chemikern Frankreichs mit unbegreiflicher Selbsttäuschung gehandhabt wären. Wohl selten ist in der Wissenschaft eine neue Theorie mit solchem Gepränge und so grossem Vertrauen auf die Unfehlbarkeit derselben aufgestellt, als Dumas Typentheorie. Selten hat sich das unwissenschaftliche Verfahren und die Sucht, aus vereinzelten Thatsachen sogleich allgemeine Naturgesetze abzuleiten, mehr gestraft, als in diesem Falle. Von den zahlreichen Naturgesetzen, womit die Typen- und Substitutionstheorie die Wissenschaft beglücken wollten, hat eins nach dem andern zurückgenommen werden müssen, und zuletzt ist nichts davon übrig geblieben, als die nackte Thatsache, dass in vielen organischen Verbindungen Wasserstoff durch Chlor substituirt werden kann, ohne dass dadurch die molekulare Gruppirung der Atome und in gewissen Fällen auch die charakteristischen Eigenschaften der Verbindung wesentlich geändert werden.

Gleichwohl ist nicht zu leugnen, dass die Wissenschaft indirect den grössten Gewinn daraus gezogen hat. Denn sie ist durch die entgegengesetzten Bestrebungen der Chemiker, sowohl derjenigen, welche jene Theorie zu begründen suchten, wie derjenigen, welche bemüht gewesen sind, den Beobachtungen eine andere Deutung zu geben, nicht nur mit einer Menge der werthvollsten Thatsachen bereichert, sondern es haben auch die gepflogenen Discussionen wesentlich zur Läuterung unserer Ansichten beigetragen.

Berzelius, vom ersten Augenblicke an der entschiedenste Gegner der Typentheorie, weil er die Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Chlor wegen ihrer verschiedenen chemischen Eigenschaften mit der elektrochemischen Theorie für unvereinbar hielt, glaubte anfangs, dass die Chloressigsäure eine andere Constitution als die Essigsäure besitze, und sprach die Vermuthung aus, dass, während letztere die Sauerstoffverbindung des Acetyls sei, erstere eine den bekannten gepaarten Unterschwefelsäuren oder der Oxaminsäure analoge Constitution besitze, nämlich aus Oxalsäure mit Kohlensesquichlorid gepaart bestehe: Chloressigsäure $= HO . C_2Cl_3, C_2O_3$. Er ging von der Ansicht aus, dass die organischen Radicale, Aethyl, Acetyl etc., unveränderliche Atomgruppen seien, durch die elektrochemischen Gegensätze gerade der Elemente entstanden, welche sie zusammensetzen, und dass daher die Vertretung eines dieser Elemente durch ein anderes überhaupt nicht, am wenigsten aber die des positiven Wasserstoffs durch das negative Chlor möglich sei. Für diese weniger auf die Erfahrung sich stützende, als aus allgemeinen Principien abgeleitete Ansicht liessen sich in der That mehrere Beobachtungen anführen, welche ursprünglich zur

Begründung der Typentheorie hatten dienen sollen. Denn so günstig auch bei oberflächlicher Betrachtung die Erscheinung, dass im Aether der Wasserstoff Atom für Atom gegen Chlor ausgetauscht werden kann, der Ansicht zu sein scheint, dass hier eine Reihe von chlorhaltigen Körpern entstehe, welche noch die ursprüngliche Constitution des Aethers besitzen, so beweisen doch die Eigenschaften z. B. des sogenannten zweifach gechlorten Aethers; $C_4H_3Cl_2O$, auf's Unzweideutigste, dass derselbe in die Reihe der Acetylverbindungen gehört, dass also bei der Einwirkung des Chlors auf Aether, gerade wie durch die des Sauerstoffs, eine wesentliche Veränderung in der molekularen Gruppirung der Elemente des letzteren hervorgebracht wird.

Berzelius ist bei jener Gelegenheit noch einen Schritt weiter gegangen, indem er die Möglichkeit bestreitet, dass der Sauerstoff einen Bestandtheil von zusammengesetzten Radicalen ausmachen könne. „Eine solche Ansicht," sagt Berzelius (in seinem Lehrbuch der Chemie, 5. Aufl. Bd. I, S. 674), „ist derselben Art, wie wenn man die schweflige Säure für das Radical der Schwefelsäure, oder das Mangansuperoxyd für das Radical der Mangansäure ansehen wollte. Ein Oxyd kann kein Radical sein. Es liegt im Begriffe des Wortes Radical, dass derselbe den Körper bedeutet, welcher in dem Oxyd mit dem Sauerstoff verbunden ist." — Er betrachtete seitdem die Benzoësäure, das Chlorbenzoyl etc. nicht mehr als Verbindungen des sauerstoffhaltigen Benzoylradicals $C_{14}H_5O_2$, sondern nahm den Kohlenwasserstoff, $C_{14}H_5$, als Radical derselben an, welcher letztere von da an das Benzoylradical hiess. Von dem Grundsatze geleitet, dass man sich bei der Erklärung des Unbekannten auf Bekanntes stützen müsse, verglich Berzelius die Zusammensetzung des sogenannten Chlorbenzoyls mit der des chromsauren Chromsuperchlorids, mit dem es in der That in vielen Punkten eine Uebereinstimmung zeigt, die des Benzamids mit dem Oxamid etc. In welcher Weise Berzelius sich die rationelle Zusammensetzung jener Verbindungen vorstellt, ergiebt sich am besten aus folgender Zusammenstellung der rationellen Formeln dieser und verwandter Körper:

Schwefelsaures Schwefelchlorid $SCl_3 . 2SO_3$ . . . . . $= SO_2, Cl,$
Kohlensaur. Kohlensuperchlorid
(Chlorkohlenoxyd) . . . . $CCl_2 . CO_2$ . . . . . $= CO, Cl,$
Chromsaures Chromsuperchlorid $CrCl_3 . 2CrO_3$ . . . $= CrO_2, Cl,$
Benzoylsaures Benzoylchlorid . $C_{14}H_5Cl_3 . 2C_{14}H_5O_3$ $= C_{14}H_5O_2, Cl,$
(Chlorbenzoyl)
Benzoylsaures Benzoylsulfid . . $C_{14}H_5S_3 . 2C_{14}H_5O_3 = C_{14}H_5O_2, S,$
(Schwefelbenzoyl)
Benzoylsaures Benzoylcyanid . $C_{14}H_5Cy_3 . 2C_{14}H_5O_3 = C_{14}H_5O_2, Cy,$
(Cyan-Benzoyl)
Benzoësäure . . . . . . . . . . $HO . C_{14}H_5O_3$ . . . . $= HO.C_{14}H_5O_2, O,$
Benzamid . . . . . . . . . . . . $C_{14}H_5O_2NH_2$

Berzelius dehnte diese Betrachtungsweise noch weiter aus, nicht

allein, wie schon zuvor erwähnt, auf die Chloressigsäure, sondern auch auf die zahlreichen Substitutionsproducte verschiedener Aetherarten und deren Abkömmlinge. Das zweifach gechlorte Aethyloxyd z. B. gehört nach ihm nicht mehr der Aethylreihe, sondern der Acetylreihe an, und ist eine Doppelverbindung von 1 At. Acetylsäure und 2 At. Acetylchlorid: $C_4H_3Cl_2O = 2\,C_4H_3Cl_3 . C_4H_3O_3$, acetylsaures Acetylchlorid. Von diesem Princip geleitct, drückt Berzelius die rationelle Zusammensetzung jener Classe von Verbindungen durch folgende Formeln aus:

$2\,C_4H_3Cl_3 . C_4H_3O_3$ zweifach gechlortes Aethyloxyd,
$2\,C_4H_3S_3 . C_4H_3O_3$ *éther sulfuré* (Malaguti),
$C_4H_3Cl_3 . 2\,C_4H_3O_3$ zweifach gechlorter Essigäther,
$HO . C_2Cl_3 . C_2O_3$ . Chloressigsäure,
$5\,C_2Cl_3 . C_2O_3$ . . . fünffach gechlortes Aethyloxyd, Chloroxethosechlorid,
$2\,C_2Cl_3 . C_2O_3$ . . . sogenanntes Chloraldehyd,
$3\,C_2Cl_2 . C_2O_2$ . . . Chloroxethose,
$5\,C_2Cl_3 . 4\,C_2O_3$ . . gechlorter Oxaläther,
$C_2Cl_3 . C_2O_2, NH_2$ Chloracetamid.

Obige Vorstellungsweise von der Constitution der genannten Verbindungen hat im Allgemeinen wenig Eingang gefunden. Was die letzteren Körper, Chloraldehyd, Chloroxethose etc., betrifft, so sind die von Berzelius dafür aufgestellten Formeln rein willkürlich und dem chemischen Verhalten der Verbindungen schwierig anzupassen. Die einfache Beziehung, welche zwischen dem fünffach gechlorten Aethyloxyd und der Chloroxethose besteht, nämlich die Thatsache, dass ersteres durch Einwirkung von Schwefelkalium $^2/_5$ seines Chlorgehalts abgiebt und in Chloroxethose übergeht, welche, mit Chlorgas in Berührung, die verlorenen Chloratome direct wieder aufnimmt, spricht sich keineswegs in den von Berzelius vorgeschlagenen Formeln: $5\,C_2Cl_3 . C_2O_3$ und $3\,C_2Cl_2 . C_2O_2$ aus. Noch weniger ist die directe Ueberführung des Chloraldehyds durch Ammoniak in Chloracetamid aus den Formeln: $2\,C_2Cl_3 . C_2O_3$ (Chloraldehyd) und $C_2Cl_3 . C_2O_2NH_2$ (Chloracetamid) zu erklären. — Eine andere Schwierigkeit erwächst jener Betrachtungsweise daraus, dass man nicht begreift, wesshalb die Verbindung $HO . C_2Cl_3 . C_2O_3$ die Eigenschaften einer Säure hat, während alle andere analog zusammengesetzte Körper, z. B. $CCl_2 . CO_2$, $SCl_3 . 2SO_3$ oder $C_{14}H_5Cl_3 . 2\,C_{14}H_5O_3$ etc., sich nicht mit Basen vereinigen. Endlich sind die obigen Formeln des Chlorbenzoyls, Schwefelbenzoyls etc. für die einfachen Bildungs- und Zersetzungsweisen dieser Körper viel zu complicirt, namentlich ist die Entstehung des Benzamids: $C_{14}H_5O_2, NH_2$, aus der des Chlorbenzoyls: $C_{14}H_5Cl_3 + 2\,C_{14}H_5O_3$, ohne die gewagtesten Suppositionen nicht zu erklären, wenn man sie nach jenen rationellen Formeln zusammengesetzt betrachtet.

Liebig, welcher diese Vorstellungsweise nicht theilte, zugleich aber auch die Annahme eines sauerstoffhaltigen Radicals in den Benzoylver-

bindungen nicht mehr für zulässig hielt, stellt jener eine andere einfachere Ansicht gegenüber, dass nämlich das Chlorbenzoyl, Schwefelbenzoyl etc. eine Art wasserfreier Benzoësäure seien, welche an der Stelle des einen Atoms Sauerstoff 1 At. Chlor, Schwefel, Amid etc. enthalte:

Benzoësäure (wasserfrei) . . . $C_{14}H_5O_3$

Chlorbenzoyl . . . . . . . . $C_{14}H_5\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl\end{matrix}\right.$

Schwefelbenzoyl . . . . . . $C_{14}H_5\left\{\begin{matrix}O_2\\S\end{matrix}\right.$

Benzamid . . . . . . . . . $C_{14}H_5\left\{\begin{matrix}O_2\\NH_2\end{matrix}\right.$.

In gleichem Sinne betrachtete er das zweifach gechlorte Aethyloxyd und den daraus abgeleiteten zweifach geschwefelten Aether als das Oxychlorid und Oxysulfid des Acetyls, wie folgt:

zweifach gechlorter Aether . . . $C_4H_3\left\{\begin{matrix}O\\Cl_2\end{matrix}\right.$

zweifach geschwefelter Aether . . $C_4H_3\left\{\begin{matrix}O\\S_2\end{matrix}\right.$

sogenannter Chlorschwefeläther . $C_4H_3\left\{\begin{matrix}O\\Cl\\S\end{matrix}\right.$

Wie bereits erwähnt, nahm Berzelius an, dass die Chloressigsäure nicht mehr die molekulare Gruppirung der Atome besitze, wie die Essigsäure, dass sie vielmehr aus Oxalsäure, mit Kohlensesquichlorid gepaart, bestehe, während letztere als eine Acetylverbindung zu betrachten sei. Von grösster Bedeutung war daher die einige Jahre nach der Entdeckung der Chloressigsäure von Melsens gemachte Beobachtung, dass sich die Chloressigsäure direct wieder in Essigsäure zurückverwandeln lässt, wenn man sie mit im *status nascens* befindlichen Wasserstoff in Berührung bringt. Es unterlag seitdem keinem Zweifel mehr, dass die Essigsäure und Chloressigsäure wirklich eine ähnliche Constitution besitzen. Berzelius, welcher die Wichtigkeit und Beweiskraft dieses Factums anerkannte, blieb gleichwohl dem Grundsatz der Unveränderlichkeit der organischen Radicale treu, sprach indess die Vermuthung aus, dass die Essigsäure vielleicht kein Acetylradical enthalte, sondern wie die Chloressigsäure eine gepaarte Oxalsäure sein möge, worin Methyl den Paarling bilde:

Essigsäure $HO . C_2H_3 , C_2O_3$,
Chloressigsäure $HO . C_2Cl_3 , C_2O_3$.

Berzelius hat jedoch diese Idee nicht weiter verfolgt, offenbar weil es damals noch an Thatsachen fehlte, um dieselbe gehörig zu begründen. Erst durch die Erfahrungen der letzteren Jahre ist es beinahe über allem Zweifel erhoben, dass Methyl in der Essigsäure wirklich präexistirt. Es ist nämlich gelungen, das Methyl direct daraus abzuscheiden, und ausserdem haben wir in der Methyl- und Trichlormethyldithionsäure zwei Säuren kennen gelernt, welche der Essigsäure und Chloressig-

säure vollkommen parallel laufen, worin aber die Paarlinge der letzteren statt mit $C_2O_3$ mit $S_2O_5$ verbunden vorkommen:

Essigsäure . . . . . . . HO . $C_2H_3, C_2O_3$,
Chloressigsäure . . . . . HO . $C_2Cl_3, C_2O_3$,
Methyldithionsäure . . . HO . $C_2H_3, S_2O_5$,
Trichlormethyldithionsäure HO . $C_2Cl_3, S_2O_5$.

Eine andere kräftige Stütze hat die Annahme der Präexistenz des Methyls in der Essigsäure durch die Beobachtung erhalten, dass das Ammoniaksalz derselben durch Erhitzen mit concentrirter Phosphorsäure in Wasser und Cyanmethyl zerfällt, und dass wiederum aus dem Holzgeist bereitetes Cyanmethyl — der Umwandlung der Cyanwasserstoffsäure in Ameisensäure und Ammoniak völlig entsprechend — beim Kochen mit Kalilauge Essigsäure und Ammoniak liefert.

Obschon diese und ähnliche Beobachtungen jene Ansicht Berzelius' über die Constitution der Essigsäure zu bestätigen schienen, so war damit gleichwohl die Unveränderlichkeit der organischen Radicale noch nicht erwiesen. Im Gegentheil wurden durch Hofmann's wichtige Arbeit über die chlor- und bromhaltigen Anilinbasen Thatsachen ans Licht gebracht, welche jedem Zweifel darüber verbannten, dass in den organischen Radicalen Chlor an die Stelle von Wasserstoff eintreten kann, ohne dass die anfängliche molekulare Gruppirung der die Radicale zusammensetzenden Elemente dadurch eine Aenderung erleidet. Die Thatsache, dass im Anilin 1 oder 2 At. Wasserstoff durch Chlor, Brom und Jod ausgetauscht werden können, dass diese Substitutionsproducte trotz ihres Chlorgehalts noch basische Eigenschaften besitzen, und dass sie sich endlich durch einen ähnlichen Substitutionsprocess direct und vollständig wieder in Anilin verwandeln lassen, liefert dafür den klarsten Beweis. Wie diese Erscheinungen aufzufassen, und namentlich wie sie mit der elektrochemischen Theorie in Einklang zu bringen sind, ist bereits oben S. 29 besprochen.

Seitdem es als erwiesen angesehen werden darf, dass die organischen Radicale veränderliche, substitutionsfähige Atomgruppen sind, ist neuerdings die Frage angeregt worden, ob nicht die Annahme eines Acetylradicals in der Essigsäure, dem Chloräther etc. zulässig und mit den Thatsachen vereinbar sei, welche die Existenz des Methyls darin fast unzweifelhaft darlegen. In der That, so grosse Vorzüge auch die von Berzelius aufgestellte Hypothese, dass die Essigsäure eine mit Methyl gepaarte Oxalsäure sei, vor der früheren Acetyltheorie (Acetyl = $C_4H_3$) hat, so ist man in neuerer Zeit doch wieder auf die Annahme eines Acetylradicals in der Essigsäure — jedoch in veränderter Gestalt — zurückgekommen. Ich habe im Jahre 1850 die Hypothese zu begründen gesucht, dass die Acetylverbindungen ein gepaartes Radical enthalten von der Form $(C_2H_3)^\frown C_2$, also 1 At. Methyl als Paarling von 2 At. Kohlenstoff, und dass diese letzteren hauptsächlich den Angriffspunkt für die Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs, Chlors etc. bilden.

Diese Hypothese auf ihren Werth genau zu prüfen, war um so leichter, als in der organischen Chemie kaum ein Körper existirt, welcher so vielseitig und gründlich studirt ist, als die Essigsäure. Alle die mannigfachen Beziehungen, in denen diese Säure zu anderen Verbindungen steht, finden in der That durch obige Hypothese die einfachste und befriedigendste Erklärung, und man darf behaupten, dass in der Geschichte der Essigsäure, wie der Acetylverbindungen überhaupt, bis jetzt kein Factum bekannt ist, welches derselben Schwierigkeiten bereitet. Diese Betrachtungen führten direct zu der Vermuthung, dass auch das Kakodyl eine ähnliche Constitution besitze, dass es nämlich Arsenik in gepaarter Verbindung mit 2 At. Methyl enthalte, eine Ansicht, die sich in allen ihren Consequenzen als eine naturgemässe bewährt hat. Die Bildung des Kakodyloxyds aus essigsaurem Kali und arseniger Säure beruht demnach einfach auf der Uebertragung des Methyls vom Kohlenstoff auf das Arsenik:

$$2\,[KO\,.\,(C_2H_3)^\frown C_2,\,O_3] + AsO_3 = (C_2H_3)_2{}^\frown As,O$$
$$+ 2(KO\,.\,CO_2) + 2\,CO_2.$$

In den beiden letzten Jahren sind von Frankland und Löwig höchst wichtige Entdeckungen gemacht, welche die Existenz solcher gepaarter Radicale ausser allem Zweifel stellen, und die ein um so grösseres Gewicht haben, als sie verschiedene Wege vorzeichnen, dieselben fast unmittelbar aus ihren näheren Bestandtheilen zusammenzusetzen. Endlich hat die von Wöhler festgestellte Thatsache, dass das Telluräthyl sich wie ein einfaches Element verhält und direct mit Sauerstoff und Chlor verbinden lässt, nicht wenig dazu beigetragen, unsere Vorstellungen über die gepaarten Radicale zu kräftigen und namentlich die Ansicht zu unterstützen, dass die sogenannten gepaarten Dithionsäuren, z. B. die Methyl-, Phenyl- und Naphtyl-Dithionsäure die Sauerstoffverbindungen gepaarter Schwefelradicale: $(C_2H_3)^\frown S_2$, $(C_{12}H_5)^\frown S_2$, $(C_{20}H_7)^\frown S_2$, sind.

Es ist eine bemerkenswerthe Thatsache, dass die Radicaltheorie, welcher von Anfang an und fast ohne Ausnahme von deutschen Naturforschern gehuldigt ist, bei den französischen Chemikern den lebhaftesten Widerspruch gefunden hat, bei vielen derselben vielleicht deshalb, weil sie nicht auf französischem Boden erwachsen ist. Dieser Eitelkeit verdankt die neueste Geschichte der Chemie zwei andere Hypothesen, von denen die eine, die Substitutionstheorie von Dumas bereits besprochen ist. Die zweite, damit in genauester Verbindung stehende Hypothese ist die sogenannte Kerntheorie von Laurent, die in Gerhardt längere Zeit einen warmen Vertheidiger fand und in Deutschland auch von Gmelin (in der neuesten Auflage seines Handbuchs) adoptirt worden ist. Dieselbe gleicht mehr einem Phantasiegemälde, wozu der Natur einzelne Skizzen entlehnt sind, als einer getreuen Zeichnung nach der Natur, und schmeckt zu sehr nach sogenannter Naturphilosophie, als dass sie bei wahren Naturforschern hätte Eingang finden können.

Die Hauptgrundsätze dieser Theorie sind folgende (siehe Gmelin, Handbuch der organischen Chemie, Bd. I, S. 16 ff.): „Die Atome der orga-

nischen Verbindungen sind theils Kerne, theils Verbindungen der Kerne mit verschiedenen, sich ausserhalb an dieselben anlegenden Stoffen. Die Kerne sind Zusammenhäufungen von Kohlenstoffatomen mit den Atomen einiger anderer Elemente, nach einer für jede Art von Kern bestimmten Zahl und Ordnung, zu mathematischen Figuren. Kerne, die bloss aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, sind Stammkerne. Solche, deren Wasserstoffatome theilweise oder ganz durch Atome anderer Elemente vertreten sind, heissen abgeleitete Kerne." — Es verdient hier bemerkt zu werden, dass Laurent's Stammkerne nicht identisch sind mit den Kohlenwasserstoffen, welche wir als die organischen Radicale ansprechen. Um dies durch ein Beispiel zu erläutern, so ist $C_2 H_2$ der Kern der Methylverbindungen. Dadurch dass sich 1 oder 2 Atome Wasserstoff an dasselbe anlagern, entsteht Methyl $C_2H_2 + H$ oder Grubengas $C_2H_2 + 2H$, durch Hinzutreten von 1 oder 2 At. Wasser wird Methyloxyd und Holzgeist gebildet etc. Kerne ähnlicher Art sind das ölbildende Gas, das Naphtalin u. a. — „Die Wasserstoffatome der Stammkerne können durch die Haloide, Sauerstoff und Stickstoff und durch verschiedene Verbindungen, wie $NO_4$, $H_2N$ etc., vertreten werden. Dadurch, dass eine gewisse Anzahl Wasserstoffatome des Stammkernes durch Chlor, Jod oder Brom substituirt sind, ändern sich seine Eigenschaften weniger, als bei der Vertauschung eben so vieler Wasserstoffatome mit Sauerstoff, Untersalpetersäure oder Amid. Alle Kerne sind neutral, auch wenn sie Sauerstoff, Chlor, Untersalpetersäure etc. enthalten. Zu den z. B. vom Stammkern $C_{20} H_8$, dem Naphtalin, abgeleiteten Kernen gehören folgende (heterogene) Stoffe: $C_{20} H_7 Cl$, $C_{20} H_6 Br_2$, $C_{20} H_3 Br_2 Cl_3$, $C_{20} Cl_8$ und sogar auch das Naphtalidin $= C_{20} H_7 (H_2 N)$. Durch Anlagerung der Atome verschiedener Elemente an die Kerne entstehen mehrere zu derselben Reihe gehörige neue Typen, die nach der Zahl und Natur der aussen angelagerten Atome verschieden sind. Die stets paare Zahl der letzteren beträgt selten mehr als sechs. So kann ein Stammkern 2, 4 oder 6 At. Sauerstoff aufnehmen. Im ersten Falle entsteht meistens ein neutrales Oxyd, selten eine schwach saure Verbindung, z. B. das Aldehyd, $C_4 H_4, O_2$, und Phenylsäure, $C_{12} H_6, O_2$. Im zweiten Falle entsteht eine einbasische Säure, z. B. die Ameisensäure, $C_2 H_2, O_4$, und Essigsäure, $C_4 H_4, O_4$; im letzten Falle resultirt eine zweibasische Säure, wie die Oxalsäure, $C_4 H_2 O_2, O_6$ (deren Stammkern $C_4 H_4$ ist)." Genug der Laurent'schen Philosophie und seiner auf dem Papier gemachten Naturgesetze, die jetzt bereits verschollen sind und deshalb um so weniger einer weiteren Erörterung bedürfen.

Gegen die Radicaltheorie ist besonders von den Anhängern der Substitutions- und Kerntheorie der Einwand erhoben, dass die vielen organischen Radicale rein hypothetischer Natur sind, indem man bis vor Kurzem nur das Cyan und Kakodyl im freien Zustande kannte. Als es darauf Frankland und mir glückte, einige der Aetherradicale auf verschiedenem Wege zu isoliren, hat man aus verschiedenen Eigenschaften der-

selben folgern zu müssen geglaubt, dass sie nicht die eigentlichen Radicale, sondern isomerische Modificationen derselben seien, und zwar solche, welche ein doppelt so grosses Atomgewicht besitzen, als jene. Das aus dem essigsauren Kali durch Elektrolyse gewonnene Methyl ist demnach nicht $C_2H_3$, sondern $C_4H_6$, das aus dem Jodamyl durch Zink abgeschiedene Amyl nicht $C_{10}H_{11}$, sondern $C_{20}H_{22}$, u. s. w. Den ersten Grund zu dieser Ansicht entnahmen Laurent und Gerhardt dem von ihnen erfundenen Gesetze der paaren Atomzahlen, dass nämlich die Zahl der Wasserstoffatome in einer organischen Verbindung (wenn sie, wie in diesem Falle, nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1, das des Kohlenstoffs = 6 gesetzt) stets eine gerade sei. Da nun das Methyl, Aethyl und Amyl ungerade Zahlen von Wasserstoffatomen enthalten, so beweist ihnen jenes Gesetz, dass die Atomgewichte derselben doppelt so hoch anzunehmen seien. Man beachte wohl, dass das, was Andere für eine in vielen Fällen brauchbare Regel halten würden, von Laurent und Gerhardt für Naturgesetze ausgegeben werden, ein Gesetz, welches wahrscheinlich eben so viele Ausnahmen erleidet, wie die Annahme, dass die Atomgewichte sämmtlicher Elemente einfache Multipla vom Gewicht des Wasserstoffatoms seien. Ich wiederhole hier, was ich bereits an einem anderen Orte ausgesprochen habe, dass die Chemie kein Rechenexempel ist, wozu Laurent und Gerhardt dieselbe glauben stempeln zu können.

Ein anderes Argument für die Verdoppelung der Atomgewichte jener Aetherradicale ist dem Umstande entlehnt, dass die Siedepunkte der isolirten flüchtigen Radicale des Butyls, $C_8H_9$, Amyls, $C_{10}H_{11}$, und Caproyls, $C_{12}H_{13}$, nicht um je 20° steigen, wie man wegen der Differenz von je $C_2H_2$ vermuthen sollte, sondern um je 40° auseinanderliegen, was allerdings anzudeuten scheint, dass jene Körper um je $2\,C_2H_2$ in ihrer Zusammensetzung differiren, und demnach ein doppelt so hohes Atomgewicht, $C_{16}H_{18}$, $C_{20}H_{22}$, $C_{24}H_{26}$, besitzen. Es darf hierbei jedoch nicht übersehen werden, dass das Gesetz der Regelmässigkeit der Siedepunktsdifferenzen bei homologen Körpern viele Ausnahmen gestattet, dass es z. B. noch immer unerklärt bleibt, weshalb Methyloxyd und Methyloxydhydrat und selbst Aether und Alkohol bei niederen Temperaturen sieden, als das Wasser, deren Homologe sie sind. Es ist denkbar, dass die genannten Radicale die Regelmässigkeit der Siedepunktsdifferenzen, welche man bei ihren Verbindungen mehrfach wahrgenommen hat, im isolirten Zustande nicht in gleicher Weise zeigen.

Je häufiger jene oft sehr nützliche Regel von der Natur nicht befolgt wird, mit desto grösserer Vorsicht muss man sie handhaben, und desto unsicherer sind die Argumente, welche man daraus für oder gegen eine Ansicht ableitet.

Endlich hat man dem chemischen Verhalten obiger Aetherradicale einen Beweis gegen die Ansicht entnehmen zu können geglaubt, dass sie die wahren Aetherradicale sind, indem dieselben sich völlig indifferent

gegen Sauerstoff, Schwefel etc. verhalten, und mit Chlor nicht direct sich zu Chloriiren verbinden, sondern vielmehr unter Salzsäurebildung verschiedene Substitutionsproducte liefern. Man ist hierbei von der vorgefassten Meinung ausgegangen, dass diese Radicale, ähnlich dem Kalium oder Kakodyl, mit starken Verwandtschaftskräften begabt sein müssten, eine Vorstellung, zu der vielleicht besonders noch der Umstand beigetragen haben mag, dass alle früheren Versuche, sie zu isoliren, erfolglos blieben. In diesem Vorurtheil befangen, scheint man vergessen zu haben, dass die Verbindungen jener Radicale Analoga der Wasserstoffverbindungen sind, und die Radicale selbst daher voraussichtlich mit dem Wasserstoff die meiste Aehnlichkeit besitzen, dass aber der freie Wasserstoff ohne Vermittelung eines anderen Agens, ohne Wärme und Licht sich eben so wenig als das Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl etc. direct mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor vereinigt. Die Beobachtung, dass aus gleichen Volumen Methyl und Chlor im Lichte nicht Chlormethyl entsteht, dass vielmehr die stärkeren Verwandtschaften des Chlors zu den einzelnen Wasserstoffatomen des Methyls sich geltend machen, kann durchaus nicht befremden. Auch das Kakodyl, dem jener Ansicht nach die Aetherradicale durchaus gleichen sollen, zeigt gegen freien Sauerstoff und Chlor, die es geradezu zersetzen, ein ganz ähnliches Verhalten.

Es mag immerhin möglich sein, dass die Körper, welche wir gegenwärtig für die Aetherradiclae halten, ein doppelt so hohes Atomgewicht besitzen, dass mithin die eigentlichen Radicale noch unbekannt sind; aber die für diese Ansicht bis jetzt geltend gemachten Thatsachen sind keineswegs beweisend. Halten wir daher an der einfacheren Vorstellung fest, dass sie die wahren Aetherradicale sind.

Eine wichtige Bereicherung ist der Radicaltheorie durch die schon S. 24 besprochene neueste Entdeckung Gerhardt's von Ammoniaken zu Theil geworden, deren drei Wasserstoffatome der Reihe nach durch sauerstoffhaltige Atomgruppen oder vielmehr Radicale vertreten sind. Nachdem ich schon früher darauf hingewiesen hatte, dass wir uns der Annahme von Untersalpetersäure enthaltenden, also sauerstoffhaltigen Radicalen nicht erwehren können, und dass solche auch in der Salicylsäure und Anisylsäure angenommen werden müssen, hat Gerhardt durch jene Entdeckung den unzweifelhaftesten Beweis dafür geliefert, dass sauerstoffhaltige Radicale wirklich existiren, und damit die besonders von Berzelius hartnäckig vertheidigte Ansicht thatsächlich widerlegt, dass die Annahme von Sauerstoff in einem Radical dem Begriffe des Wortes Radical widerstreite. Es ist dadurch zugleich die ursprüngliche Benzoyltheorie von Wöhler und Liebig rehabilitirt, nämlich ausser Zweifel gestellt, dass das sauerstoffhaltige Benzoylradical: $(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2$ als selbständige Atomgruppe auftritt, im Chlorbenzoyl, $(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2$, Cl, mit 1 Atom Chlor, in der Benzoësäure, $HO . (C_{12}H_5)^\frown C_2O_2$, O, mit 1 Atom Sauerstoff verbunden etc.

Wir haben demnach in der Benzoësäure und den verwandten Ver-

bindungen je zwei Radicale zu unterscheiden, nämlich entferntere, sauerstofffreie, z. B. das Benzoyl, $(C_{12}H_5)^\frown C_2$, und Acetyl, $(C_2H_3)^\frown C_2$, welche in den niederen Oxydationsstufen, dem sogenannten Benzoylwasserstoff, $HO . (C_{12}H_5) C_2O$, und dem Aldehyd, $HO . (C_2H_3)^\frown C_2, O$, enthalten sind, und nähere, sauerstoffhaltige, $(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2$ und $(C_2H_3)^\frown C_2O_2$, die mit 1 Atom Sauerstoff verbunden die Benzoësäure und Essigsäure zusammensetzen. Will man daher die näheren Bestandtheile der Benzoësäure und Essigsäure, die wir darin als selbständige Atomgruppen erkannt haben, durch rationelle Formeln veranschaulichen, so muss dies, so weit gegenwärtig unsere Erfahrungen reichen, durch die Formeln $HO . (C_{12}H_5)^\frown C_2O_2, O$ und $HO . (C_2H_3)^\frown C_2O_2, O$ geschehen. Gleichwohl wird man gewiss in den meisten Fällen die einfacheren Formeln $HO . (C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3$ und $HO . (C_2H_3) C_2, O_3$ nach wie vor gebrauchen. Ueber die Nomenclatur jener sauerstoffhaltigen Radicale wird in dem folgenden Abschnitte „Terminologie der organischen Verbindungen" die Rede sein.

In neuester Zeit sind, in Folge höchst wichtiger Entdeckungen von Williamson, Chancel und Gerhardt, neue Vorstellungen über die chemische Constitution organischer Körper aufgetaucht, welche in Frankreich und England schnell Beifall gefunden haben. Im Jahre 1850 fand Williamson, dass das Aethyloxyd-Kali (erhalten durch Auflösen von Kalium in Alkohol) mit Jodäthyl beim gelinden Erwärmen sich geradeauf in Jodkalium und Aether verwandelt, und dass, wenn man statt des Jodäthyls Jodmethyl oder Jodamyl anwendet, neue Aether entstehen, welche als Verbindungen von 1 Atom Aethyloxyd mit 1 Atom Methyloxyd oder Amyloxyd angesehen werden können:

$$KO . (C_4H_5)O + (C_4H_5)J = 2(C_4H_5)O + KJ,$$
$$KO . (C_4H_5)O + (C_2H_3)J = (C_4H_5)O . (C_2H_3)O + KJ.$$

Williamson zog hieraus den Schluss, dass das Atomgewicht des Aethyloxyds verdoppelt werden müsse, eine Ansicht, die schon früher von Gerhardt ausgesprochen war und die er mit der damals von ihm als Naturgesetz gehandhabten (häufig zutreffenden) Regel motivirte, dass die Dampfdichte der flüchtigen organischen Verbindungen viermal so gross ist, als die Summe der Dampfdichten der constituirenden Elemente. Derselbe adoptirte zugleich die alte Berzelius'sche Ansicht, dass 1 Atom Wasser 2 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff verbunden enthalte, und schloss sich der von Gerhardt vertheidigten Ansicht an, dass das eine Wasserstoffatom des Wassers durch ein Atom eines Metalls, z. B. Kalium, vertreten werden könne (eine Hypothese, welche Gerhardt zwang, die Atomgewichte aller Metalle zu halbiren), dass also Kaliumoxydhydrat Wasser sei, worin 1 Atom Kalium die Stelle von 1 Atom Wasserstoff einnimmt.

$$\text{Wasser} = \left.\begin{matrix} h^{*)} \\ h \end{matrix}\right\} O; \text{ Kaliumoxydhydrat} = \left.\begin{matrix} h \\ k \end{matrix}\right\} O; \text{ Kaliumoxyd} = \left.\begin{matrix} k \\ k \end{matrix}\right\} O.$$

---

*) Die kleinen Buchstaben h, k, n etc. in den chemischen Formeln bezeichnen

Von dieser Vorstellung ausgehend, hat Williamson auf Grund der obigen Versuche die Hypothese aufgestellt, dass Alkohol und Aether Wasser sei, in welchem ein oder beide Atome Wasserstoff durch ein oder zwei Atome Aethyl (1 Atom Aethyl $= C_2 h_5$) substituirt sind.

Alkohol $= \left.\begin{matrix} h \\ C_2 h_5 \end{matrix}\right\} O$; Aether $= \left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ C_2 h_5 \end{matrix}\right\} O$; Aethyloxyd-Kali $= \left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ k \end{matrix}\right\} O$.

In derselben Beziehung zum Wasser, wie der Aether, stehen nach ihm auch die zuvor genannten Verbindungen von Aethyloxyd mit Methyloxyd oder mit Amyloxyd:

Aethyloxyd-Methyloxyd $= \left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ C h_3 \end{matrix}\right\} O$; Aethyloxyd-Amyloxyd $= \left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ C_5 h_{11} \end{matrix}\right\} O$.

Williamson hat dieselbe Betrachtungsweise kurz darauf auch auf die Essigsäure ausgedehnt. Indem er die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure als einen einfachen Substitutionsprocess ansieht, durch welchen 1 Atom Sauerstoff an die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff des Aethyls tritt, stellt er die Essigsäure ebenfalls als Alkohol dar, dessen Aethylatom von der Atomgruppe $C_2 h_3 O$ (Williamson's Othyl) eingenommen wird, oder als Wasser, in welchem $C_2 h_3 O$ die Stelle von 1 Atom Wasserstoff vertritt:

Alkohol $= \left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ h \end{matrix}\right\} O$; Essigsäure $= \left.\begin{matrix} C_2 h_3 O \\ h \end{matrix}\right\} O$; Essigäther $= \left.\begin{matrix} C_2 h_3 O \\ C_2 h_5 \end{matrix}\right\} O$.

Jene Ideen sind von Gerhardt mit Enthusiasmus aufgenommen und auf die von ihm entdeckten wasserfreien organischen Säuren angewandt. Die wasserfreie Essigsäure und Benzoësäure sind nach ihm nicht $C_4 H_3 O_3$ und $C_{14} H_5 O_3$, sondern ebenfalls Wasser, und stehen zu diesem in ähnlicher Beziehung wie der Aether:

Aether $= \left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ C_2 h_5 \end{matrix}\right\} O$; wasserfreie Essigsäure $= \left.\begin{matrix} C_2 h_3 O \\ C_2 h_3 O \end{matrix}\right\} O$;

wasserfreie Benzoesäure $= \left.\begin{matrix} C_7 h_5 O \\ C_7 h_5 O \end{matrix}\right\} O$.

Gerhardt hat diese wasserfreien Säuren durch Zersetzung der entwässerten Kali- oder Natronsalze mit den Oxychloriden der Säureradicale erhalten: $\left.\begin{matrix} C_7 h_5 O \\ k \end{matrix}\right\} O + C_7 h_5 O . cl = \left.\begin{matrix} C_7 h_5 O \\ C_7 h_5 O \end{matrix}\right\} O + k cl$, und findet die Bestätigung seiner Ansicht von der Constitution dieser und ähnlicher Säuren in der Beobachtung, dass durch Einwirkung von dem sauerstoffhaltigen Chlorbenzoyl auf essigsaures Kali ein Körper $\left.\begin{matrix} C_7 h_5 O \\ C_2 h_3 O \end{matrix}\right\} O$ entsteht, der zu der wasserfreien Benzoësäure in ähnlichem Verhältniss steht, wie das Aethyloxyd-Methyloxyd zum Aether, nämlich

$$\left.\begin{matrix} C_2 h_3 O \\ k \end{matrix}\right\} O + C_7 h_5 O . cl = \left.\begin{matrix} C_2 h_3 O \\ C_7 h_5 O \end{matrix}\right\} O + k cl,$$

---

die Elemente, deren Atomgewichte von Gerhardt halb so gross angenommen werden, als gewöhnlich geschieht: $O = 100$; $h = 6{,}25$; $k = 24{,}7$; $n = 87{,}5$ etc.

der also als Wasser, $\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\} O$, sich darstellt, dessen eines Wasserstoffatom durch das sauerstoffhaltige Benzoyl, dessen anderes durch das sauerstoffhaltige Acetyl (Williamson's Othyl) substituirt ist.

Die bei den französischen Chemikern besonders vorherrschende Neigung, aus einzelnen Thatsachen allgemeine Schlussfolgerungen zu ziehen, wovon die ursprüngliche Substitutionstheorie das erste warnende Beispiel lieferte, hat auch Gerhardt unlängst wieder verleitet, auf Grund der obigen Thatsachen eine neue Hypothese aufzubauen.

„Bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft," sagt Gerhardt*), „lassen sich die organischen Verbindungen auf drei oder vier Typen zurückführen, deren jeder gewisse Reihen geben kann, ähnlich denjenigen, welche die Ameisensäure und Stearinsäure, das Kali und die Schwefelsäure darbieten; diese Typen sind:

Wasser . . . . . . $h_2O$,
Wasserstoff . . . . $h_2$,
Chlorwasserstoff . . . $h\,cl$,
Ammoniak . . . . . . $h_3n$.

„Indem diese Typen ihren Wasserstoff gegen gewisse Gruppen austauschen, lassen sie die Säuren, die Alkohole, die Aether, die Hydrüre, die organischen Radicale, die organischen Chlorverbindungen, die Acetone, die Basen entstehen.

„Die durch einen jeden Typus gegebene Reihe hat ihre äussersten Enden, welche man als positive oder linke Seite und als negative oder rechte Seite bezeichnen kann. Eine organische Gruppe, die den Wasserstoff ersetzt und selbst auf die positive Seite zu setzen ist, wird Verbindungen hervorbringen, die gleichfalls auf diese Seite gehören; die Atomgruppen Methyl, $C\,h_3$, Aethyl, $C_2h_5$, Amyl, $C_5h_{11}$, z. B. werden bei dieser Substitution Alkohole geben, die sich dem Wasser ähnlich verhalten, Aldehyde oder Radicale, die dem Wasserstoff, Aether, die dem Chlorwasserstoff, Basen, die dem Ammoniak sich ähnlich verhalten. Die eben erwähnten Atomgruppen verhalten sich in der That ähnlich wie Kalium oder andere sogenannte elektropositive Metalle; die Oxyde (die Alkohole) und die Alkaloide, welche so entstehen, verhalten sich wie Basen, in so fern sie fähig sind, sich mit den auf der entgegengesetzten Seite der Reihe stehenden Säuren zu verbinden.

„Andere Atomgruppen, wie z. B. das Cyan, $C\,n$, das Acetyl, $C_2h_3O$, das Benzoyl, $C_7h_5O$, geben, indem sie an die Stelle des Wasserstoffs in den genannten Typen treten, Verbindungen, die von den Wasserstoffverbindungen weiter abstehen, als die so eben besprochenen Verbindungen, welche mehr rechts, auf der negativen Seite ihren Platz finden. Die durch diese Atomgruppen gebildeten Oxyde verhalten sich der Schwefelsäure ähnlicher, als dem Kali.

*) Annalen der Chemie [2] Bd. XI, S. 174.

„Folgende Zusammenstellung kann diese Ansicht verdeutlichen:

| Typus. | Linke od. positive Seite. | Intermediäre Verb. | Rechte oder negative Seite. |
|---|---|---|---|
| Wasser $\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}O$ | $\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\}O$ Alkohol.<br>$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_5\end{matrix}\right\}O$ Aether.<br>$\left.\begin{matrix}C\,h_3\\C_2h_5\end{matrix}\right\}O$ Aethyl-methyläther<br>. . . . . . | . . . . . . .<br>. . . . . . .<br>. . . . . . .<br>$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_3O\end{matrix}\right\}O$ Essigäther. | $\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\h\end{matrix}\right\}O$ Essigsäure.<br>$\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\C_2h_3O\end{matrix}\right\}O$ Wasserfreie Essigsäure.<br>$\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\C_7h_5O\end{matrix}\right\}O$ Wasserfreie Essig-Benzoësäure.<br>. . . . . . . . . |
| Wasserstoff $\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}$ | $\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\}$ Aethylwasserstoff<br>$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_5\end{matrix}\right\}$ Aethyl.<br>. . . . . . | . . . . . . .<br>. . . . . . .<br>$\left.\begin{matrix}C\,h_3\\C_2h_3O\end{matrix}\right\}$ Aceton. | $\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\h\end{matrix}\right\}$ Aldehyd.<br>$\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\C_2h_3O\end{matrix}\right\}$ Acetyl.<br>. . . . . . . . . |
| Chlorwasserstoff $\left.\begin{matrix}h\\cl\end{matrix}\right\}$ | $\left.\begin{matrix}C_2h_5\\cl\end{matrix}\right\}$ Chlorwasserstoffäther. | . . . . . . . | $\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\cl\end{matrix}\right\}$ Chloracetyl. |
| Ammoniak $\left.\begin{matrix}h\\h\\h\end{matrix}\right\}n$ | $\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\\h\end{matrix}\right\}n$ Aethylamin.<br>$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_5\\h\end{matrix}\right\}n$ Diäthylamin.<br>$\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_5\\C_2h_5\end{matrix}\right\}n$ Triäthylamin. | . . . . . . .<br>. . . . . . .<br>. . . . . . . | $\left.\begin{matrix}C_2h_3O\\h\\h\end{matrix}\right\}n$ Acetamid.<br>. . . . . . . . .<br>. . . . . . . . . |

„Man ersieht aus dieser Zusammenstellung, wo sich Repräsentanten für die wichtigsten jetzt bekannten chemischen Species verzeichnet finden, dass bei Festhaltung des Gesichtspunkts der Reihenbildung von den Typen aus dieselbe Theorie auf die Aether wie auf die Basen, auf die Radicale wie auf die Aldehyde, auf die Basen wie auf die Amide Anwendung finden kann.

„Indem der Typus *Wasser* die Hälfte seines Wasserstoffs gegen einen Kohlenwasserstoff, $C\,h_3$, $C_2h_5$ u. s. w. austauscht, entsteht ein Alkohol; indem der ganze Gehalt an Wasserstoff gegen eine solche Atomgruppe ausgetauscht wird, entsteht ein entsprechender Aether.

„Derselbe Typus, indem er die Hälfte seines Gehalts an Wasserstoff gegen eine Atomgruppe austauscht, welche Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthält, bildet das sogenannte Hydrat einer einbasischen Säure, die sich der Essigsäure ähnlich verhält. Werden die zwei Atome Wasserstoff im Wasser auf diese Weise substituirt, so entsteht die entsprechende wasserfreie Säure. In dem Falle endlich, wo die Substitution der zwei Atome Wasserstoff zur Hälfte durch einen Kohlenwasserstoff, wie Aethyl oder Methyl, zur Hälfte durch eine solche sauerstoffhaltige Atomgruppe,

wie sie in einer einbasischen Säure enthalten ist, bewirkt wird, entsteht ein Aether dieser Säure.

„Der Typus *Wasserstoff* kann dieselben Substitutionen erleiden, wie der Typus Wasser, und eben so viele Verbindungen hervorbringen.

„Die dem Sumpfgas ähnlichen und unter dem Namen der *Hydrüre* bekannten Verbindungen stehen offenbar zum Wasserstoff in derselben Beziehung, wie die Alkohole zum Wasser; die Radicale Aethyl und Methyl entsprechen den Aethern dieser Alkohole. Die Aldehyde stehen zu dem Wasserstoff in derselben Beziehung, wie die einbasischen Säuren zum Wasser; das Acetyl, das Benzoyl und andere sauerstoffhaltige Radicale entsprechen den wasserfreien Säuren; die Acetone endlich, wie schon Chancel hervorgehoben hat, repräsentiren die Aether der Aldehyde und stehen somit zu dem Wasserstoff in derselben Beziehung, wie die Aether der einbasischen Säuren zum Wasser.

„Der Typus *Chlorwasserstoff* lässt einerseits, wenn die Substitution durch Kohlenwasserstoffe geschieht, die Chloräther, d. h. die Chlorverbindungen, die dem Chlorkalium oder den Chlorverbindungen der elektropositiven Elemente entsprechen, entstehen; andererseits, wenn dieselbe Substitution durch die in den einbasischen Säuren enthaltenen Atomgruppen geschieht, elektronegative Chlorverbindungen, wie das Chloracetyl oder Chlorbenzoyl, die den einbasischen Säuren entsprechen.

„Von dem Typus *Ammoniak* endlich leiten sich die Basen ab, die sich mit Säuren verbinden können, oder die Amide, die sich mit Basen (wie Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd u. a.) verbinden können, je nachdem die Substitution von Wasserstoff im Ammoniak durch die Atomgruppen geschieht, welche basische Substanzen (Alkohole, organische Oxyde) entstehen lassen, oder durch die Atomgruppen, welche die organischen Säuren hervorbringen. Die dem Ammoniumoxydhydrate entsprechenden Verbindungen sind an dem anderen Ende der Reihe durch die Amidsäuren repräsentirt.

„Man sieht durch diesen raschen Ueberblick, wie sehr die allgemeine Theorie der organischen Verbindungen durch die Anwendung des Begriffs der Reihe vereinfacht werden kann. Diese Verbindungen verwirren nicht mehr durch ihre Zahl und ihre Mannigfaltigkeit, denn statt in vereinzelten Theorien für die Aether, Amide, Basen oder Säuren aufgefasst zu werden, die unter sich in keinem Zusammenhang stehen, sind sie nur Glieder, deren Eigenschaften aus der Stelle, welche diese Glieder in der Reihe einnehmen, sich voraussehen lassen. Und was gewiss den Vortheil eines solchen Systems erhöht, das ist die Aehnlichkeit in der Entstehungs- und Zersetzungsweise, welche es für alle in ihm zusammengefassten Verbindungen ausdrückt; die Erfahrung zeigt in der That, dass die organischen Verbindungen fast stets das Resultat von Zersetzungen nach doppelter Wahlverwandtschaft sind, ähnlich denjenigen Zersetzungen, die wir in der unorganischen Chemie bewirken. Indem man diese Verbindungen auf eine kleine Zahl von Typen — Wasserstoff, Wasser, Chlor-

wasserstoff, Ammoniak — bezieht, die der unorganischen Chemie entnommen sind, vereinfacht man augenscheinlich das Studium der organischen Chemie, weil man nur die elementarsten Begriffe der Wissenschaft dazu anzuwenden braucht.

## Kritik der Williamson-Gerhardt'schen Theorie.

Bei Aufstellung einer neuen Hypothese ist vor Allem nachzuweisen, einmal, dass die Thatsachen, worauf sich eine solche stützt, mit den bis dahin herrschenden Ansichten entweder überhaupt nicht oder minder gut zu vereinigen sind, und zweitens, dass die neue Hypothese auch in allen ihren Consequenzen sich bewährt. Das erstere ist weder von Williamson noch von Gerhardt geschehen, und ich halte es daher für nothwendig, hier nachzuweisen, dass die Erklärung der von jenen gemachten Entdeckungen durch die bisherige Radicaltheorie in keiner Weise Schwierigkeiten verursacht.

Williamson entlehnt der von ihm beobachteten neuen Bildungsweise des Aethers (aus Aethyloxyd-Kali und Jodäthyl) mit Rücksicht auf die Entstehung von Aethyloxyd-Methyloxyd (aus Aethyloxyd-Kali und Jodmethyl) die Hauptstütze für die Annahme, dass das Aethyloxyd zwei Atome Aethyl enthalte. Es ist nicht zu läugnen, dass die analoge Entstehungsweise von Aether und Aethyloxyd-Methyloxyd in den Williamson'schen Formeln: $\left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ C_2 h_5 \end{matrix}\right\} O$ für Aether und $\left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ C\ h_3 \end{matrix}\right\} O$ für Aethyloxyd-Methyloxyd einen überraschend einfachen und conformen Ausdruck gewinnt; aber damit allein ist noch keineswegs der Beweis geführt, dass die Sache sich wirklich so einfach verhält. Man erwäge einen anderen sehr ähnlichen Fall. Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zerlegen sich in Wasser und Schwefel, Schwefelwasserstoff und selenige Säure in Wasser und Selenschwefel, $Se S_2$. Man könnte daraus eben so gut, wie Williamson in Bezug auf den Aether gethan hat, folgern, dass das Molekül Schwefel drei Schwefelatome enthalte, von denen das eine im Selenschwefel durch Selen ersetzt ist.

Gegen die Annahme, dass das Aethyloxyd-Methyloxyd wirklich eine chemische Verbindung von Aethyloxyd mit Methyloxyd sei, in der das eine als elektropositives, das andere als elektronegatives Glied auftritt, könnte man den Einwand erheben, dass zwei Körper, die einander so nahe stehen, wie das Aethyloxyd und Methyloxyd, in ihrem elektrochemischen Charakter unmöglich verschieden genug sind, um sich gegenseitig zu einer beständigen Verbindung vereinigen zu können. Dieser Einwurf ist jedoch durch zahlreiche Beispiele namentlich aus der unorganischen Chemie leicht zu entkräften. Nicht nur Selen und Schwefel, die in der elektrochemischen Spannungsreihe gewiss nicht weiter von einander abstehen, als das Methyloxyd und Aethyloxyd, verbinden sich mit einander, sondern selbst die einander so ähnlichen Elemente

Chlor und Jod vereinigen sich direct in verschiedenen Proportionen zu $JCl$ und $JCl_3$. Mag man immerhin das erstere der Gerhardt'schen Auffassung gemäss als 1 Chlormolekül $= \left.\begin{matrix} cl \\ cl \end{matrix}\right\}$ betrachten, in welchem 1 At. Chlor durch 1 At. Jod vertreten ist $= \left.\begin{matrix} cl \\ i \end{matrix}\right\}$, so lässt wenigstens die zweite Verbindung eine solche Deutung nicht zu.

Durch Destillation gleicher Aequivalente von methyloxydoxalsaurem Kali und äthyloxydschwefelsaurem Kali erhielt Chancel eine zusammengesetzte Aetherart, welche die Elemente von oxalsaurem Aethyloxyd und oxalsaurem Methyloxyd enthält. Nach Chancel ist dieselbe zweibasische Oxalsäure, $\left.\begin{matrix} h \\ h \end{matrix}\right\} C_2 O_4 \left(= \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} C_4 O_8\right)$, deren basische Wasserstoffatome, das eine durch 1 At. Aethyl, das andere durch 1 At. Methyl vertreten sind $= \left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ C\ h_3 \end{matrix}\right\} C_2 O_4$. Chancel berührt jedoch mit keinem Worte des Umstandes, dass diese Substanz sich eben so gut als eine unorganische, den Doppelsalzen ähnliche Doppelverbindung von oxalsaurem Methyloxyd mit oxalsaurem Aethyloxyd $= C_2 H_3 O . C_2 O_3 + C_4 H_5 O . C_2 O_3$ betrachten lässt.

Was endlich die Ausdehnung jener Wassertheorie auf die Essigsäure betrifft, so möchte wohl schwerlich eine Thatsache aufzufinden sein, welche durch diese Auffassung eine bessere Erklärung findet, als durch die bisherige Annahme. In derselben Weise wie ich schon früher einmal mich gegen das Verfahren von Gerhardt und Laurent ausgesprochen habe, welche die Chemie wie ein Rechenexempel behandelten — ein Vorwurf, dessen Gültigkeit Gerhardt in dem Vorwort seines neuesten Werkes über organische Chemie bedingt zugesteht —, so kann ich auch hier meine Ueberzeugung nicht verhehlen, dass, wie Gerhardt (l. c.) sie nennt, die philosophische Behandlungsweise der Chemie, welche er auf sie angewandt hat, eben so unwissenschaftlich ist. Denn es gehört wenig Erfahrung dazu, um zu begreifen, dass die Natur sich nicht darauf beschränkt, nur Variationen auf die vier Thema: Wasser, Wasserstoff, Chlorwasserstoff und Ammoniak, zu machen. Ich nenne jene Philosophie besonders aber aus dem Grunde unwissenschaftlich, weil sie sich nur in einem kleinen Kreise von Thatsachen bewegt und Alles, was ausserhalb desselben liegt, kurz abfertigt oder ignorirt. Williamson und Gerhardt haben es unterlassen, genauer nachzuforschen, ob und wie jene Theorie in ihren Consequenzen sich bewährt. Ich will mich statt ihrer dieser Aufgabe unterziehen und einige Punkte hervorheben, welche geeignet sein dürften, jene Theorie in einem weniger glänzenden Lichte erscheinen zu lassen.

Wenn man mit Williamson annimmt, dass der Aether 10 Wasserstoffatome enthält, wie die Formel $\left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ C_2 h_5 \end{matrix}\right\} O$ ausspricht, so darf man er-

warten, dass in Folge der Einwirkung von Chlor 1, 2, 3 und 4 At. Wasserstoff der Reihe nach durch Chlor substituirt werden. Der Bildung von dem sogenannten zweifach gechlorten Aether, den Williamson und Gerhardt wahrscheinlich nach der Formel, $\left.\begin{matrix} C_2 h_3 cl_2 \\ C_2 h_3 cl_2 \end{matrix}\right\} O$, zusammengesetzt betrachten, müssten daher die Körper $\left.\begin{matrix} C_2 h_4 cl \\ C_2 h_5 \end{matrix}\right\} O$, $\left.\begin{matrix} C_2 h_4 cl \\ C_2 h_4 cl \end{matrix}\right\} O$ und $\left.\begin{matrix} C_2 h_3 cl_2 \\ C_2 h_4 cl \end{matrix}\right\} O$ voraufgehen. Von diesen hat jedoch bis jetzt nur die mittlere Verbindung, der sogenannte Halbchloräther, dargestellt werden können. Gerhardt und Williamson hätten durch die Nachweisung der beiden anderen intermediären Glieder einen herrlichen Beweis für die Richtigkeit ihrer Annahme liefern können, was ihnen jedoch schwerlich gelingen wird. Von grossem Interesse würde darum auch eine Untersuchung über die Einwirkung von Chlor auf die wasserfreie Essigsäure sein. Wenn diese ergeben sollte, dass darin 6 At. Wasserstoff der Reihe nach durch Chlor vertreten werden, so würde man damit wenigstens ein Argument für die Ansicht gewinnen, dass das Atomgewicht derselben doppelt so hoch angenommen werden muss, als in der Formel $C_4 H_3 O_3$ ausgedrückt liegt. Uebrigens würde damit noch keineswegs die Richtigkeit der Ansicht von Gerhardt und Williamson über die Constitution der beiden Essigsäuren erwiesen sein.

Williamson und Gerhardt lassen bei Aufstellung ihres Systems das elektrochemische Verhalten der in Frage stehenden Verbindungen ganz unberücksichtigt. Wenn das essigsaure Kali die Constitution des Wassers besässe, so sollte man vermuthen, dass ersteres $\left.\begin{matrix} C_2 h_3 O \\ k \end{matrix}\right\} O$, analog dem Wasser, $\left.\begin{matrix} h \\ h \end{matrix}\right\} O$, im Kreise des galvanischen Stromes an demselben Pole, wo aus dem Wasser 2 Volumen Wasserstoff frei werden, den Körper: $\left.\begin{matrix} C_2 h_3 O \\ k \end{matrix}\right\}$, oder, da diese Atomgruppe sich voraussichtlich mit den Elementen des Wassers weiter zerlegt, Kalihydrat und $\left.\begin{matrix} C_2 h_3 O \\ h \end{matrix}\right\}$, d. i. Aldehyd, absondert. Wenigstens müsste irgend ein kohlehaltiges Zersetzungsproduct der Essigsäure am — Pol frei werden. Ich habe schon früher nachgewiesen, dass bei der Elektrolyse einer concentrirten wässerigen Auflösung des essigsauren Kalis am — Pol nur Wasserstoff auftritt, und dass die Essigsäure sich zum + Pol begiebt, wo sie in Methyl und Kohlensäure verwandelt wird.

In gleichem Sinne zwingt die Hypothese, dass der Alkohol $\left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ h \end{matrix}\right\} O$ und das Aethyloxyd-Kali, $\left.\begin{matrix} C_2 h_5 \\ k \end{matrix}\right\} O$ die Constitution des Wassers haben, zu der Voraussetzung, dass ersterer an dem Wasserstoffpol entweder ein

Gemenge von Aethylgas und Wasserstoff, oder Aethylwasserstoffgas entbinde. Auch diese Voraussetzung ist durch Versuche von Guthrie widerlegt. Absoluter Alkohol, welcher den galvanischen Strom fast gar nicht leitet, wird leicht elektrolysirt, nachdem man wenige Kugeln reines in absolutem Alkohol abgespültes Kalium darin aufgelöst hat. Guthrie hat nun gefunden, dass diese absolut wasserfreie Auflösung von Aethyloxyd-Kali in Alkohol am — Pol nur Wasserstoffgas entbindet, während der Sauerstoff am anderen Pol sich mit den Elementen des Alkohols zu Aldehyd vereinigt.

Durch diesen Fundamentalversuch halte ich die Williamson'sche Hypothese für vollständig widerlegt. Zugleich erhellt daraus, wie leicht man zu irrigen Schlüssen gelangt, wenn man bei der Frage nach der Constitution chemischer Verbindungen das elektrochemische Verhalten derselben ausser Acht lässt.

Noch ein anderer sehr erheblicher Widerspruch erwächst obiger Theorie aus der Zusammensetzung derjenigen Salze, welche ein Metallsesquioxyd als Basis enthalten. Wie ist die Zusammensetzung des essigsauren und benzoësauren Eisenoxyds mit der Vorstellung in Einklang zu bringen, dass die Salze z. B. der Benzoësäure nach der allgemeinen Formel: $\left.\begin{matrix} C_7\,h_5\,O \\ m \end{matrix}\right\}O$ (m = 1 At. Metall) constituirt sind? Gerhardt hat diese Schwierigkeit nicht übersehen, und um die Theorie zu retten, zu der Hypothese Zuflucht genommen, dass viele Metalle, wie Eisen, Aluminium, Chrom, verschiedene Aequivalente besitzen. Das Eisenchlorür, fe cl (Fe = 2 fe), besitzt nach ihm keine andere Zusammensetzung als das Eisenchlorid. Der einzige Unterschied liegt darin, dass letzteres ein anderes Eisen, also ein anderes Metall enthält, fe$\beta$, dessen Aequivalent $^2/_3$ so gross ist wie das im Chlorür enthaltene Metall. Die Gleichheit in der Zusammensetzung des benzoësauren Eisenoxyduls und Oxyds ist auf diese Weise wieder hergestellt:

benzoësaures Eisenoxydul: $\left.\begin{matrix} C_7\,h_5\,O \\ fe \end{matrix}\right\}O,$

benzoësaures Eisenoxyd: $\left.\begin{matrix} C_7\,h_5\,O \\ fe\beta \end{matrix}\right\}O.$

Diese Argumentation wirft ein klares Licht auf den wissenschaftlichen Standpunkt, welchen Gerhardt einnimmt. Ein gründlicher Naturforscher, dem die Wahrheit am Herzen liegt, würde, an einer solchen Klippe angelangt, umgekehrt sein und seine Hypothese über Bord geworfen haben; Gerhardt schreckt nicht davor zurück, seiner Hypothese zu Liebe selbst die Heiligthümer der Wissenschaft, das Gesetz der multipeln Proportionen, anzutasten. Wer anders würde die Behauptung wagen, dass das Eisen, nachdem wir es in Chlorwasserstoffsäure gelöst haben, durch Chlorgas, welches wir in diese Lösung hineinleiten, in ein neues Metall verwandelt, und dass, wenn wir hernach wieder mit Eisen kochen, das ursprüngliche Metall regenerirt wird! Ich halte es für un-

nöthig, dieser leichtfertigen Hypothese weiter zu folgen, nur eine der daraus zu ziehenden Consequenzen will ich hier noch andeuten, welche selbst der im Vorurtheil befangene Naturforscher anerkennen wird, nämlich dass, wenn der Alaun, z. B. der Eisenalaun, wirklich $(k^1/_2, fe\beta^3/_2) SO_4$ oder $\left.\begin{matrix}k\\k\end{matrix}\right\} SO_4 + 3 \left.\begin{matrix}fe\beta\\fe\beta\end{matrix}\right\} SO_4$ ist, kein Grund vorliegt, weshalb nicht $fe\beta$ durch fe oder durch k soll vertreten werden können. Ein Doppelsalz von 1 At. schwefelsaurem Kali mit 3 At. Eisenvitriol oder gar $KO.SO_3 + 3(KO.SO_3)$ würde demnach Alaun sein, mit anderen Worten es würde ein schwefelsaures Kali geben müssen, welches in Octaëdern oder Würfeln krystallisirt, und zwar dasjenige, dessen Molekül vier Atome $KO.SO_3$ enthält.

## Terminologie und kurze Charakteristik der organischen Verbindungen.

Je grösser die Anzahl solcher organischer Körper ist, über deren chemische Constitution wir fast gar keine Vorstellungen haben, desto zahlreicher sind in der organischen Chemie noch die Trivialnamen. Dahin gehören die Namen: Zucker, Stärke, Gummi, Salicin, Indigblau, Cellulose, Albumin u. a., Körper, von denen wir kaum die empirische Zusammensetzung kennen, obgleich sie zu den allerverbreitetsten gehören. Nicht selten werden von manchen Körpern diese Trivialnamen auch dann noch beibehalten, nachdem ihre näheren Bestandtheile und deren Verbindungsweise bereits erforscht sind, theils weil sich dieselben einmal eingebürgert haben, theils weil sie häufig kürzer sind als die rationellen Bezeichnungen; so die Namen Holzgeist für Methyloxydhydrat, Fuselöl für Amyloxydhydrat, Anilin für Phenylamin, Benzol oder Benzin für Phenylwasserstoff, Grubengas für Methylwasserstoff, Anthranilsäure für Carbanilidsäure u. s. w.

Im Allgemeinen befolgt man bei Ertheilung von rationellen Namen dasselbe Nomenclaturprincip wie in der unorganischen Chemie. Man ist übereingekommen, diejenigen Atomcomplexe, welche man als die metallähnlichen Radicale organischer Verbindungen erkannt hat, gleichviel, ob sie isolirt worden sind, oder hypothetisch angenommen werden, durch Anhängung der Sylbe yl (von ὕλη, der Stoff) an ein passendes, häufig willkürlich gewähltes Wort zu charakterisiren. Aethyl, Acetyl, Benzoyl, Phenyl, Kakodyl heissen die Radicale des Alkohols, der Essigsäure, Benzoësäure, Phenylsäure und der Kakodylverbindungen.

Einige Unsicherheit ist in neuerer Zeit in jene Nomenclatur der organischen Radicale dadurch gekommen, dass man gewisse Oxyde derselben, von denen man erkannte, dass sie sich wie die einfachen Radicale von einem Elemente unverändert auf ein anderes übertragen lassen, mit demselben Namen belegt hat, welchen die sauerstofffreien Radicale dieser Oxyde führen. So bezeichnet Gerhardt neuerdings mit dem Namen

Acetyl die Verbindung $C_4H_3O_2$ oder vielmehr $(C_2H_3)^\frown C_2O_2$, d. i. Acetylbioxyd, weil dieser Atomcomplex, wenn auch noch nicht im freien Zustande bekannt, doch in verschiedenen Verbindungen, z. B. mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Schwefel u. a. existirt, und sogar im Ammoniak 1 Atom Wasserstoff ersetzen zu können scheint. Der Name Benzoyl war ursprünglich gleichfalls der Verbindung $C_{14}H_5O_2$ oder $(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2$ gegeben, später aber für das sauerstofffreie Radical $(C_{12}H_5)^\frown C_2$ gebraucht. Es ist durchaus nothwendig, dass dieser Sprachverwirrung abgeholfen werde. Durch passende Application der Endungen yl und oxyl lassen sich die eigentlichen sauerstofffreien und die näheren sauerstoffhaltigen Radicale leicht unterscheiden. Ich nenne demgemäss die sauerstoffhaltigen Radicale der Benzoësäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Margarinsäure u. s. w. Benzoxyl, Acetoxyl, Propioxyl, Buteroxyl, Valeroxyl, Margaroxyl u. s. w. im Gegensatz zu dem Benzoyl, Acetyl, Propionyl, Buteryl, Valeryl und Margaryl.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Benzoyl | $= (C_{12}H_5)^\frown C_2$ | Benzoxyl | $= (C_{12}H_5)^\frown C_2O_2$ |
| Acetyl | $= (C_2\ H_3)^\frown C_2$ | Acetoxyl | $= (C_2\ H_3)^\frown C_2O_2$ |
| Propionyl | $= (C_4\ H_5)^\frown C_2$ | Propioxyl | $= (C_4\ H_5)^\frown C_2O_2$ |
| Buteryl | $= (C_6\ H_7)^\frown C_2$ | Buteroxyl | $= (C_6\ H_7)^\frown C_2O_2$ |
| Valeryl | $= (C_8\ H_9)^\frown C_2$ | Valeroxyl | $= (C_8\ H_9)^\frown C_2O_2$ |
| Margaryl | $= (C_{32}H_{33})^\frown C_2$ | Margaroxyl | $= (C_{32}H_{33})^\frown C_2O_2$. |

Wenn auch künftig die Namen Benzoylsäure und Acetylsäure für die Benzoësäure und Essigsäure beibehalten werden und den längeren Benzoxylsäure und Acetoxylsäure vorzuziehen sind, so wird man doch die sogenannten Oxychloride, Oxysulfide u. s. w. am zweckmässigsten als — oxylchloride — oxylsulfurete oder — oxylsulfide bezeichnen. Das alte Benzoylchlorid, $(C_{12}H_5)^\frown C_2O_2$ . Cl, würde demnach Benzoxylchlorid, das sauerstoffhaltige Acetylchlorid, $(C_2H_3)^\frown C_2O_2$ . Cl (Product der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf essigsaures Natron), Acetoxylchlorid zu nennen sein. Mit dem Namen Acetylchlorid würde man den durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür entstehenden Körper, das sogenannte zweifach gechlorte Chloräthyl, $(C_2H_3)^\frown C_2$, $Cl_3$, belegen, welcher augenscheinlich der Acetylreihe angehört.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass neben den sauerstoffhaltigen Radicalen auch entsprechende schwefel- und chlorhaltige existiren, dass z. B. in dem eben genannten Acetylchlorid das nähere Radical $(C_2H_3)^\frown C_2Cl_2$ mit 1 Atom Chlor verbunden enthalten ist, und dass dasselbe mit 1 Atom Sauerstoff verbunden in dem sogenannten zweifach gechlorten Aethyloxyd, $(C_2H_3)^\frown C_2Cl_2$ . O, vorkommt. Man könnte derartige Radicale durch die Endung Chloryle, Sulfüle bezeichnen. Die letztere Verbindung würde dann Acechloryloxyd sein.

Die Namen der neu entdeckten, Metalle enthaltenden Radicale Frankland's, Löwig's und Anderer hat man durch Vereinigung der Namen des Metalles mit dem des Paarlings gebildet, so Stannäthyl, Stibmethyl, Zinkäthyl u. s. w. Für die verschiedenen, höchst merkwürdigen Stannäthyle,

womit Löwig die Wissenschaft vor Kurzem bereichert hat, welche 2 oder 4 At. Zinn mit 2, 3, 4 und sogar 5 At. Aethyl vereinigt enthalten, fehlt noch eine passende Nomenclatur. Diejenige, welche Löwig dafür in Vorschlag gebracht hat, scheint mir durchaus unzweckmässig zu sein, da sie rein zufälligen Beziehungen zu der Zusammensetzung anderer Radicale entlehnt ist. Löwig nennt nämlich das aus 2 At. Zinn und 3 At. Aethyl bestehende Radical, $Sn_2(C_4H_5)_3$ wegen der Aehnlichkeit mit der Zusammensetzung des Methyls $C_2H_3$ Methstannäthyl, das Radical $Sn_4(C_4H_5)_5$ aus demselben Grunde Aethstannäthyl, $Sn_4(C_4H_5)_3$ Acetstannäthyl u. s. w.

Die dem Ammoniak analogen organischen Radicale, welche für 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome eben so viel Atome der Aetherradicale enthalten, haben den Namen Amine erhalten. Das Ammoniak, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Aethyl vertreten ist, heisst Aethylamin, dasjenige, welches noch ein zweites Wasserstoffatom durch Aethyl substituirt enthält, Diäthylamin, oder wenn das zweite durch Methyl vertreten wird, Aethylmethylamin. In gleicher Weise sind die Namen Aethylmethylamylamin, Phenylamyläthylamin u. s. w. für die Ammoniakbasen gebildet, welche an der Stelle aller dreier Wasserstoffatome eben so viele Atome verschiedener Aetherradicale besitzen. Je nachdem 1, 2 oder 3 Atome der letzteren für Wasserstoff eingetreten sind, classificirt man die Basen nach Hofmann's Vorschlage als Amidbasen, Imidbasen und Nitrilbasen.

Für diejenigen noch hypothetischen Ammoniumradicale, welche die vier Wasserstoffatome gegen vier Atome von Aetherradicalen ausgetauscht haben, hat man den Namen Ammonium beibehalten, in der Weise, dass man demselben die Namen der darin enthaltenen Aetherradicale mit Angabe ihrer Zahl mittelst griechischer Zahlwörter voransetzt. So heisst die Verbindung $(C_4H_5)_4NO.HO$ Teträthylammoniumoxydhydrat, der Körper $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_5\\C_{10}H_{11}\\C_{12}H_5\end{matrix}\right\} NO.HO$ Methyläthylamylphenylammoniumoxydhydrat. So barbarisch diese Namen klingen mögen, so haben wir bis jetzt dafür doch noch keine besseren. Immerhin sind sie Trivialnamen vorzuziehen.

Nicht zu verwechseln mit den Amidbasen sind die Amide, meist indifferente Körper von dem Ammoniaktypus, dessen eines Wasserstoffatom durch eins der (sauerstoffhaltigen) Radicale zweiter Ordnung substituirt ist, die wir Oxyle genannt haben. Dahin gehören das Benzoxylamid, $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$ (das sogenannte Benzamid oder Benzoylamid), ferner das Acetoxylamid, $\left.\begin{matrix}(C_2H_3)C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\} N$ (sogenanntes Acetamid), u. a. — Imide (Oxylimide) mögen diejenigen Körper ähnlicher Constitution genannt werden, welche 2 At. Wasserstoff des Ammoniaks durch zwei

gleiche oder verschiedene Oxyle ersetzt enthalten, so das Dibenzoylimid, $\left.\begin{array}{r}(C_{12}H_5)\,C_2\,O_2\\(C_{12}H_5)\,C_2\,O_2\\H\end{array}\right\}N$. Wenn man aus den wenigen Fällen dieser Art von Verbindungen, welche bis jetzt genau gekannt sind, einen allgemeinen Schluss ziehen darf, so scheinen jene Imide die Eigenschaften von Säuren zu haben, und durch Austausch des dritten Wasserstoffatoms gegen ein Metall neutrale Salze zu geben. —

In Bezug auf die organischen Ammoniakbasen, die Amine, verdient noch bemerkt zu werden, dass man dieselben seit langer Zeit durch die Endung in, welche man einem passenden Worte anfügt, signalisirt hat. Dies geschieht besonders in den Fällen, wo sich über die rationelle Zusammensetzung noch keine feste Ansicht gebildet hat, vorzugsweise bei den Pflanzenbasen; daher die Namen Coniin, Morphin, Anilin, Kyanäthin u. s. w. — Uebrigens führen die Endung in auch noch viele andere indifferente organische Körper, selbst solche, welche nicht einmal Stickstoff enthalten, deren Namen aus älterer Zeit überkommen sind, so der Kohlenwasserstoff Naphtalin, ferner Globulin, Caseïn, Proteïn u. a.

In gleicher Weise, wie es durch die Endungen yl und in geschieht, hat man sich in neuerer Zeit im Allgemeinen durch stillschweigende Uebereinkunft dahin geeinigt, durch mehrere andere Endungen gewisse Classen von Körpern, welche rücksichtlich ihrer Bildungsweise, ihrer rationellen Zusammensetzung und chemischen Eigenschaften übereinstimmen, gleich zu charakterisiren.

Die Endung ol führen die Namen der Wasserstoffverbindungen organischer Aether-Radicale, welche meistens durch trockne Destillation einbasischer organischer Säuren mit Kalihydrat oder Natronkalk gewonnen werden, wie das Benzol (richtiger Phenylol): $(C_{12}\,H_5)\,H$, Methylol (Grubengas): $(C_2\,H_3)\,H$, Amylol: $(C_{10}\,H_{11})\,H$, Toluol: $(C_{14}\,H_7)\,H$, Cinnamol: $(C_{16}\,H_7)\,H$, u. s. w.

In ähnlicher Weise bezeichnen die Endung on führende Namen diejenigen Körper, welche man durch trockne Destillation der Kali-, Natron-, Kalk- oder Barytsalze verschiedener organischer Säuren, namentlich der fetten Säuren und deren Analoga erhält, und die, wie es scheint, sämmtlich zusammengesetzte Aetherarten sind, z. B. das Aceton, Butyron, Benzon, Margaron u. s. w. Man fasst sie auch wohl unter dem allgemeinen Gattungsnamen Acetone oder Ketone zusammen. Sie enthalten sämmtlich die Elemente von 1 Atom Kohlensäure weniger, als die hypothetisch wasserfreien Säuren, aus denen sie entstanden sind. Mit der Sylbe on werden jedoch auch noch die Namen mehrerer anderer Körper, die nicht zu jener Classe von Verbindungen gehören, wie Asaron, Amylon, Chinon u. s. w., bezeichnet.

Die Hydrate der niederen Oxydationsstufen, welche die Radicale jener Säuren haben, und die meist durch grosse Verwandtschaft zum freien Sauerstoff sich auszeichnen, pflegt man mit dem Collectivnamen

der Aldehyde zu benennen, oder kürzer die Anfangssylbe des Wortes Aldehyd al als charakterisirende Endung der Namen solcher Verbindungen zu gebrauchen, z. B. Butyral, Valeral, Oenanthal. — Auch hier finden häufige Ausnahmen Statt. Die Aethal, Methylal, Acetal genannten Verbindungen gehören verschiedenen anderen Körperclassen an.

Die Endung en hat man den Namen gewisser indifferenter Kohlenwasserstoffe gegeben, über deren rationelle Zusammensetzung noch wenig bekannt ist, ausserdem besonders den homologen des ölbildenden Gasen; Propylen $= C_6H_6$, Butyren $= C_8H_8$, Amylen $= C_{10}H_{10}$ u. s. w. Camphene und Therebene sind Collectivnamen der flüchtigen Oele von der Zusammensetzung $C_5H_4$, $C_{10}H_8$, $C_{20}H_{16}$ u. s. w.

Ueber die Bildung der Namen, durch welche man die in der organischen Chemie so zahlreichen Chlor-, Brom- u. s. w. haltigen Substitutionsproducte von den primären Verbindungen unterscheidet, hat man sich dahin geeinigt, dem Namen des primären Körpers die Namen der für den Wasserstoff eingetretenen Elemente, in passender Verbindung mit den die Zahl ihrer Atome ausdrückenden Sylben Di, Tri, Tetra, Pente u. s. w. voranzustellen, in ähnlicher Art, wie bereits oben bei den organischen Ammoniaken angegeben ist. Auf diese Weise sind die Worte Chloracetylsäure (eigentlich Monochloracetylsäure) für die Verbindung: $HO.\left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2O_3$, Trichloracetylsäure für $HO.(C_2Cl_3)^\frown C_2O_3$, Chlorobromnaphtylchlorür für $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_5\\Cl\\Br\end{matrix}\right\}Cl$, Dichlorobromnaphtylchlorür für $C_{20}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl_2\\Br\end{matrix}\right\}Cl$ u. s. w. gebildet. Die Namen Chloräthyl, Brommethyl etc., womit man häufig nach Analogie von Chlorkalium, Bromnatrium statt Kaliumchlorür, Natriumbromür, die salzartigen Verbindungen des Aethyls, Methyls u. a. mit Chlor, Brom u. s. w., nämlich das Aethylchlorür, Methylbromür belegt, sind eigentlich aus der chemischen Nomenclatur zu verbannen, da sie leicht zu dem Missverständniss Veranlassung geben, es seien das Chloräthyl oder Bromäthyl Substitutionsproducte der betreffenden Radicale.

Ausser den oben bereits besprochenen Gattungsnamen (Aldehyde, Acetone, Amine, Amide) begegnen wir in der organischen Chemie noch mehreren anderen, welche hier eine kurze Erörterung finden mögen.

Nitrile hat man eine Körperclasse genannt, welche man früher als die Stickstoffverbindungen von den sauerstofffreien Radicalen derjenigen Säuren betrachtete, die im wasserfreien Zustande drei Atome Sauerstoff enthalten. Sie bilden sich meist aus den Ammoniaksalzen dieser Säuren oder auch aus den Amiden derselben entweder durch blosses Erhitzen für sich oder durch Destillation mit Phosphorsäure, unter Ausgabe von Wasser, indem die drei Wasserstoffatome des Ammoniaks

mit den drei Sauerstoffatomen der Säure sich vereinigen. Später hat man sich überzeugt, dass die Nitrile genannten Körper identisch sind mit den Cyanüren derjenigen Aetherradicale, welche als Paarlinge in jenen Säureradicalen angenommen werden, und zum Theil auch wirklich daraus abgeschieden sind. Sie sind meist liquide, flüchtige Verbindungen von starkem aromatischen Geruch, und hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens dadurch merkwürdig, dass sie den Austausch des Cyans gegen die äquivalente Menge eines anderen Elementes durch doppelte Zersetzung nicht gestatten, so dass es nicht gelingt, aus den Cyanüren der Aetherradicale die Oxyde und Alkohole zu gewinnen.

Verschieden von den organischen Amiden sind die Amidsäuren, Doppelverbindungen der Oxyl-Amide mit den entsprechenden Säuren der nämlichen Radicale. Sie entstehen ähnlich wie die Nitrile, nämlich beim Erhitzen der sauren Ammoniumoxydsalze vieler organischer Säuren unter Verlust von 2 At. Wasser. Dadurch, dass sich hierbei das eine der beiden Säureatome in ein indifferentes Amid verwandelt, welches mit dem zweiten unveränderten Säureatom vereinigt bleibt, vermag die gebildete Amidsäure nur 1 At. Basis zu sättigen. Die Amidsäuren sind wie die meisten ihrer Salze im Wasser löslich, und zeigen überhaupt in ihren Lösungen gegen die meisten Reactionsmittel ein ganz anderes Verhalten, als die Säuren, aus denen sie entstanden sind, ähnlich wie die Aethyloxydschwefelsäure der Schwefelsäure gegenüber. Durch Erhitzen mit Kalilauge verwandeln sich die Amidsäuren unter Ammoniakentwicklung wieder in die ursprünglichen Säuren. Bis jetzt hat man nur aus solchen Säuren Amidsäuren darstellen können, welche besondere Neigung haben, saure Salze zu bilden, und die daher von manchen Chemikern für zweibasische Säuren gehalten werden, die dann ihr Atomgewicht doppelt so gross annehmen. Die sogenannten fetten Säuren und deren Analoga, wie die Benzoësäure, Toluylsäure u. s. w., liefern keine Amidsäuren.

Alkaloide sind die stickstoffhaltigen organischen Salzbasen genannt, da sie sich wie die Alkalien, namentlich dem Ammoniak ähnlich verhalten, aber schwächere basische Eigenschaften haben, als jene.

Alkohole nennt man diejenigen flüchtigen Verbindungen, welche wir als Hydrate der Oxyde der sogenannten Aetherradicale betrachten (d. h. derjenigen Radicale, die sich als Homologe oder Analoga des Wasserstoffs darstellen) und dadurch, dass sie in ihren generellen Charakteren eine mehrfache Uebereinstimmung zeigen, eine bestimmte Körperclasse ausmachen. Sie kommen hauptsächlich darin überein, dass sie sich mit Schwefelsäure zu eigenthümlichen, der Aethyloxyd-Schwefelsäure, $C_4H_5O . SO_3 + HO . SO_3$, entsprechenden Säuren vereinigen, welche durch Austausch des einen Wasseratoms durch andere Basen neutrale, meist in Wasser lösliche Salze liefern, in denen die Schwefelsäure nicht durch Baryt- und Bleilösungen angezeigt wird, ferner, dass sie unter dem oxydirenden Einfluss des Sauerstoffs oder durch Erhitzen mit Kalikalk

in Säuren verwandelt werden, deren Zusammensetzung zu der der betreffenden Alkohole in einer ganz bestimmten einfachen Beziehung steht, dergestalt, dass die jedem Alkohol zugehörige Säure 2 Atome Wasserstoff weniger und 2 Atome Sauerstoff mehr enthält, als jener. Die bei der Oxydation der Alkohole häufig zuerst auftretenden intermediären Producte, welche sich von jenen nur durch den Mindergehalt von 1 At. Wasserstoff unterscheiden, bilden die Körperclasse, welche wir Aldehyde zu nennen pflegen, obschon letztere auch aus manchen anderen Stoffen erhalten werden können. Zu den Alkoholen gehören die unter dem empirischen Namen bekannten Körper, der Holzgeist (Methyloxydhydrat), der Alkohol in engerer Bedeutung des Wortes (Aethyloxydhydrat), Fuselöl (Amyloxydhydrat), Aethal (Cetyloxydhydrat), Styron (Alkohol der Zimmtsäure) u. a. m.

Aether oder Aetherarten heissen im weiteren Sinne des Wortes die den unorganischen Salzen analog zusammengesetzten salzartigen Verbindungen derselben organischen Radicale, welche die Alkohole bilden; im engeren Sinne bezeichnet man damit vornehmlich bloss die Oxyde derselben, nach Analogie des Aethyloxyds, welches früher als einzig bekannte derartige Verbindung den Namen Aether ausschliesslich führte. Auch jetzt noch, nachdem wir mehrere solcher Oxyde kennen, z. B. das Methyloxyd, $(C_2H_3)O$ (den Methyläther), das Amyloxyd, $(C_{10}H_{11})O$ (den Amyläther), etc., verstehen wir unter Aether ohne weiteren Zusatz das Aethyloxyd allein. — Die Aether in allgemeinerer Bedeutung des Wortes zerfallen dem Sprachgebrauch gemäss in zwei Classen, in die sogenannten einfachen und die zusammengesetzten Aetherarten. Zu den ersteren zählt man ausser den Oxyden die Schwefel-, Selen-, Tellur- und die Haloidverbindungen jener Aether- oder Alkoholradicale, z. B. Methylsulfuret, Aethylcyanür, Amylchlorür; zu den zusammengesetzten die salzartigen Verbindungen ihrer Oxyde mit Sauerstoffsäuren (salpetrigsaures Aethyloxyd, essigsaures Aethyloxyd, oxalsaures Amyloxyd etc.). Die Namen der Aethyloxydsalze pflegt man auch wohl in der Weise abzukürzen, dass man aus dem Namen der Säure und dem Wort Aether als Endung ein Wort bildet, wie Essigäther, Oxaläther, Salpeteräther. Für die entsprechenden Verbindungen der anderen Aetherradicale bedient man sich häufig der Kürze wegen derselben Bezeichnungen mit Voransetzung des Namens des betreffenden Radicals; so nennt man wohl das oxalsaure Amyloxyd: Amyloxaläther, das essigsaure Methyloxyd: Methylessigäther etc.

Im Allgemeinen sind die Aetherarten flüchtige, meist flüssige Verbindungen, im Wasser unlöslich oder wenig auflöslich, mit Alkohol leicht mischbar. Einige derselben, wie Methyloxyd, Methylchlorür, sind gasförmig, einige andere bei gewöhnlicher Temperatur fest. Sie besitzen fast alle einen ausgezeichneten, meist angenehmen, erfrischenden, den sogenannten ätherartigen Geruch. Die Schwefel-, Selen-, Tellur-, Cyan- und Schwefelcyanverbindungen machen jedoch davon eine Aus-

nahme, da sie meist einen penetranten, Ekel erregenden Geruch verbreiten.

Die Aetherarten, obgleich den unorganischen Salzen analog zusammengesetzt, unterscheiden sich doch von diesen in sehr auffallendem Grade dadurch, dass sie viel schwieriger als jene durch starke Basen in ihre näheren Bestandtheile zerlegt werden, was zum Theil von ihrer Unlöslichkeit im Wasser herrühren mag. Die meisten der zusammengesetzten Aetherarten erfordern lange anhaltendes Kochen mit Kalilauge, um ihre Säure an das Kali zu übertragen. Das basische Oxyd scheidet sich hierbei, nach Analogie der unorganischen Oxyde, stets als Oxydhydrat, d. h. als ein Alkohol ab. Am schwierigsten durch die Alkalien zersetzbar sind im Allgemeinen die Haloidverbindungen der Aetherradicale, namentlich die Chlorverbindungen. Eine besondere Ausnahme machen noch die Cyanüre der Aetherradicale, welche durch Zersetzung von den Alkalien nicht Cyankalium und Alkohole geben, sondern eine ähnliche Metamorphose erleiden, wie die Cyanwasserstoffsäure, indem sie nämlich in Ammoniak zerfallen und eine der Ameisensäure analoge Säure, welche an der Stelle des Wasserstoffatoms der Ameisensäure jedesmal das Aetherradical enthalten, womit vorher das Cyan vereinigt war.

F e t t e und f e t t e O e l e nennt man in den Organen der Pflanzen und Thiere vorkommende, mit Wasser nicht mischbare, feste oder flüssige Körper von fettiger Beschaffenheit, welche als salzartige Verbindungen von den sogenannten fetten Säuren (im weiteren Sinne des Wortes) und einem organischen basischen Oxyd, gewöhnlich Lipyloxyd, erkannt sind. Fast alle Fette und fette Oele enthalten gemengte Verbindungen verschiedener Säuren, meist immer mit ein und demselben basischen Oxyd. Sie sind sämmtlich nicht, wenigstens nicht ohne Zersetzung, destillirbar.

Unter der grossen Zahl der organischen Säuren unterscheidet man eine gewisse Classe, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung ähnlicher Säuren mit dem Namen „f e t t e S ä u r e n“. Einige derselben bilden Bestandtheile der thierischen und Pflanzen-Fette, woher der Name fette Säuren entstanden ist. Jedoch nicht alle die Fette bildenden Säuren werden zu jenen gerechnet. Die Oelsäure z. B., obgleich in ihren äusseren Eigenschaften und in manchen anderen Beziehungen den übrigen fetten Säuren nahe verwandt, gehört einer anderen Säurenreihe an. Fette Säuren in der gegenwärtigen Bedeutung des Wortes heissen die Homologe der Formylsäure, $HO . H^\frown C_2 O_3$, die Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure u. s. w., wovon die Melissinsäure bis jetzt das Endglied bildet. Es ist beachtenswerth, dass die ersten Glieder dieser Reihe, die Formylsäure und Essigsäure, keineswegs den Charakter eines Fettes oder fetten Oeles besitzen, vielmehr mit Wasser in jedem Verhältnisse mischbar sind, dass aber von der Propylsäure an die sogenannten fettigen Eigenschaften, Schwer- oder Unlöslichkeit im Wasser, fettiges Gefühl beim Anfassen, in demselben Maasse zunehmen, je mehr Atome des homologisirenden Elementes $C_2 H_2$ hinzutreten. Wir werden sie später ausführlicher behandeln.

Seifen pflegt man die neutralen Salze zu nennen, welche die in den wirklichen Fetten enthaltenen fetten Säuren, auch die Oelsäure u. a., mit Metalloxyden, namentlich mit den Alkalien und alkalischen Erden bilden. Viele derselben und gerade diejenigen, welche als Seife benutzt werden, zeigen die Eigenthümlichkeit, mit Wasser in ein schwerlösliches saures Salz und freies Alkali zu zerfallen, worauf ihre Wirksamkeit beruht.

Von den bereits erwähnten fetten Oelen unterscheiden sich die sogenannten flüchtigen Oele, wie der Name besagt, dadurch, dass sie unverändert destillirbar sind, und in Folge ihrer Flüchtigkeit auf Papier einen allmälig wieder verschwindenden Fettfleck hervorbringen. Auch sie sind, wie die fetten Oele, mit Wasser nicht oder nur wenig mischbar. Sie besitzen meist einen starken ätherartigen Geruch, weshalb man sie auch wohl ätherische Oele zu nennen pflegt. Da diese Eigenschaften einer Menge heterogener Stoffe eigenthümlich sind, so erklärt sich daraus, dass Körper von der allerverschiedensten Zusammensetzung zu den flüchtigen Oelen gezählt werden. Es gehört dazu nicht allein die grosse Zahl der künstlich darstellbaren sogenannten Aetherarten, sondern auch Kohlenwasserstoffe, wie Steinöl, Citronenöl, Terpentinöl u. a., und eine Menge anderer sauerstoffhaltiger Verbindungen von ebenfalls noch völlig unbekannter chemischer Constitution.

Nicht minder reichhaltig an Verbindungen der mannigfachsten Art ist die Classe der Harze, meist feste, beim Erwärmen erweichende, sauerstoffhaltige, nicht flüchtige, in Wasser unlösliche Körper von sogenannter harziger Beschaffenheit, und zugleich charakterisirt durch ihre Unfähigkeit, beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand zu krystallisiren, oder krystallinische Textur anzunehmen. Gleichwohl lassen sich viele derselben aus ihren alkoholischen Lösungen krystallisirt erhalten. Sie kommen besonders im Pflanzenreich vor, und treten daselbst gewöhnlich als Oxydationsproducte ätherischer Oele auf. Die meisten dieser Harze sind, wie die ätherischen Oele selbst, Gemenge verschiedener harzartiger Stoffe. Einige sind völlig indifferente Körper, andere besitzen mehr oder minder die Eigenschaften von Säuren.

Dickflüssige Auflösungen der Harze in ätherischen Oelen, in welcher Form manche derselben aus verschiedenen Pflanzen hervorquellen, hat man Balsame genannt. Sie besitzen einen starken sogenannten balsamischen Geruch, einen aromatischen Geschmack und werden an der Luft unter allmäliger Verdunstung ihres ätherischen Oeles mit der Zeit zähe und endlich fest.

Durchaus unwissenschaftlich ist die Bezeichnung „Extractivstoffe“. Dieselbe wurde früher für einen hypothetischen Stoff gebraucht, den man in der zähen, dunkeln Masse annahm, in welche die Extracte von Pflanzen oder Pflanzentheilen beim Einkochen übergehen. Es hat sich später ergeben, dass viele organische Verbindungen durch Einkochen ihrer wässerigen Lösungen, zum Theil auch in Folge der Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft sich verändern, braun und zähe werden, so

z. B. der Zucker, und dass das, was man Extractivstoff genannt hat, stets aus einem Gemenge verschiedenartiger auf diese Weise metamorphosirter Verbindungen besteht. Jener Name ist daher aus der Wissenschaft zu verbannen, da er nichts Anderes bedeutet, als ein gefärbtes Gemenge unbekannter, in Wasser gelöst gewesener Stoffe.

Unter dem Namen Proteïnkörper hat man früher verschiedene, in dem pflanzlichen und thierischen Organismus vorkommende und für denselben höchst wichtige Verbindungen von sehr complicirter, aber in mehrfacher Beziehung sehr ähnlicher Zusammensetzung zusammengefasst, das Albumin, Fibrin, Caseïn u. a., indem man von der vorgefassten Meinung ausging, dass ihnen allen ein aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff bestehendes Radical gemeinsam sei, aus dessen Vereinigung mit Schwefel und Phosphor in verschiedenen Verhältnissen jene Verbindungen hervorgehen. Da man gegenwärtig weiss, dass so einfache Beziehungen nicht obwalten, und dass das Proteïn ein bloss hypothetischer Stoff ist, so hat mit jener Annahme auch der Name Proteïnkörper seinen Werth und seine Bedeutung verloren. Wir fassen sie besser unter dem Namen Blutbilder zusammen, aus Gründen, die später entwickelt werden sollen.

## Verwandlungen der organischen Verbindungen durch chemische Processe.

Einen wichtigen Theil des chemischen Studiums der organischen Stoffe macht die Untersuchung der mannigfachen Zersetzungsproducte aus, welche durch die Einwirkung verschiedener Agentien daraus hervorgehen. Nicht um die Wissenschaft mit einer Anzahl neuer Verbindungen zu bereichern — denn sie ist gegenwärtig mit dem Material schon überhäuft —, werden jene Untersuchungen vorgenommen, auch sind es gewöhnlich nicht die zu gewinnenden neuen Producte, deretwegen wir das Verhalten eines Körpers gegen oxydirende Substanzen, Chlor, Säuren, Alkalien oder Wärme studiren; der eigentliche Zweck, den ein Chemiker dabei wenigstens immer als den wichtigsten im Auge behalten muss, ist vielmehr der, eine möglichst grosse Summe von Erscheinungen zu gewinnen, aus denen sich zuletzt ein Schluss auf die rationelle Zusammensetzung des untersuchten Körpers ziehen lässt, oder die uns wenigstens als Prüfstein dienen, den Werth oder Unwerth einer darauf bezüglichen Hypothese zu beurtheilen. Wir unterwerfen z. B. die Essigsäure der Einwirkung des Chlors, den essigsauren Kalk und das essigsaure Kali mit überschüssigem Kalihydrat der trocknen Destillation nicht um Chloressigsäure, noch um Aceton und kohlensauren Kalk, noch endlich um Grubengas und kohlensaures Kali darzustellen, sondern um zunächst zu sehen, in welcher Weise sich hierbei die Bestandtheile der Essigsäure umsetzen und neu gruppiren, und um sodann daraus weiter auf die näheren Bestandtheile derselben zu schliessen. Selten genügen hierzu ein-

zelne Beobachtungen. Zahlreiche Metamorphosen der Essigsäure waren bekannt, ohne dass man dadurch weiter gelangte, als bis zur Annahme des Acetylradicals ($C_4 H_3$). Auch jetzt noch würden wir über die Stufe früherer Erkenntniss nicht hinausgeschritten sein, wäre nicht das Verhalten der Essigsäure auch noch nach anderen Richtungen hin erforscht. Die Entdeckung der Chloressigsäure oder vielmehr das Studium der Metamorphosen, welche einerseits die Essigsäure durch Chlorgas, andererseits die Chloressigsäure durch Wasserstoff im *status nascens* erleidet; sowie ferner das Verhalten des essigsauren Ammoniaks gegen Wasserbildende und entziehende Mittel, nämlich die Beobachtung, dass dieses Salz sich in Methylcyanür verwandelt, und endlich die Feststellung der Thatsache, dass Methylcyanür mit den Elementen des Wassers eben so leicht wieder in Essigsäure und Ammoniak übergeht, führten zu der Vermuthung, dass das Acetyl ein Atomcomplex sei, worin nicht alle vier Kohlenstoffatome gleiche Functionen besitzen, dass vielmehr Methyl darin präexistire. Die Zerlegung des essigsauren Kalis durch den galvanischen Strom in Kohlensäure und Methyl hat endlich den definitiven Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese geliefert.

Es ist eine bei den Laien ziemlich allgemein verbreitete Vorstellung, die Chemie sei eine blosse Experimentirkunst; auch unter den Chemikern giebt es manche, welche wissenschaftliche Untersuchungen zu machen glauben, wenn sie die erste beste Substanz aufs Gerathewohl durch verschiedene chemische Agentien zersetzen, und die Zersetzungsproducte analysiren. Auf diese Weise ist und wird noch immer manches Goldkorn zu Tage gefördert; aber die Methode bleibt darum doch, wie jedes Probiren, empirisch und unwissenschaftlich. Einer wissenschaftlichen chemischen Untersuchung müssen stets leitende Gedanken zu Grunde liegen, jedem Versuch muss eine bestimmte Frage voraufgehen, worauf derselbe die Antwort liefern soll. — Die Erfahrung hat gelehrt, welche Veränderungen und Effecte die verschiedenen chemischen Agentien gewöhnlich hervorbringen. Man muss mit diesen Erfahrungen vertraut sein, um bei der Anstellung von Versuchen die richtige Wahl der Agentien zu treffen, durch welche man einen bestimmten Erfolg erzielen will. Eine kurze übersichtliche Zusammenstellung dieser Erfahrungen möge daher hier Platz finden.

## Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Sauerstoff.

Alle organischen Körper, wenn wir sie in Sauerstoff oder atmosphärischer Luft auf eine bestimmte Temperatur bringen, vereinigen sich mit jenem Gas, sie verbrennen, und zwar in der Weise, dass sich ihre entfernteren Bestandtheile damit in die einfachsten unorganischen Verbindungen verwandeln. Wir nennen in diesem Falle die Oxydation rasche Verbrennung, im Gegensatz zu der langsamen Ver-

brennung, in Folge deren meist eine sauerstoffreichere organische Verbindung entsteht, oder nur ein Theil der entfernteren Bestandtheile in Form von Kohlensäure, Wasser etc. entzogen wird. Bei der raschen Verbrennung findet demnach eine totale Zerstörung des organischen Körpers Statt; der Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor oxydiren sich zu Kohlensäure oder Kohlenoxyd, Wasser, schwefliger Säure, Phosphorsäure, die Metalle, wofern sie nicht zu den edlen gehören, zu Metalloxyden und der Stickstoff entweicht als Gas. Wenn nach eingetretener rascher Verbrennung der Sauerstoff in ungenügender Menge zugeführt wird, so tritt häufig eine unvollständige Verbrennung ein, indem dann Kohle sich ausscheidet oder andere flüchtige organische Verbindungen von einfacher Zusammensetzung unverbrannt entweichen. Zur raschen Verbrennung bedarf es übrigens nicht nothwendig des freien Sauerstoffs; man kann sie auch durch verschiedene unorganische Oxyde bewirken, solche, welche die Eigenschaft besitzen, in höherer Temperatur einen Theil ihres Sauerstoffs oder den ganzen Gehalt desselben an oxydirbare damit in Berührung befindliche Körper abzugeben. Verschiedene Metalloxyde, wie Kupferoxyd, Nickeloxyd u. a., auch Salze, z. B. chromsaures Bleioxyd, eignen sich hierzu ganz besonders, und werden deshalb auch bei der Elementaranalyse als Verbrennungsmittel angewandt. Zucker, Stärke u. a. mit fein gepulvertem Kupferoxyd innig gemengt und erhitzt, verwandeln sich auf Kosten des Sauerstoffs vom Kupferoxyd vollständig in Kohlensäure und Wasser, während metallisches Kupfer zurückbleibt.

Hinsichtlich der Verbrennlichkeit der organischen Körper im gasförmigen Sauerstoff ist noch zu bemerken, dass die Temperaturen, bei denen die Oxydationen beginnen, für die verschiedenen Körper sehr verschieden sind. Einige derselben erfordern Rothglühhitze, anderen genügt schon die gewöhnliche Lufttemperatur, um mit Sauerstoff in Berührung eine rasche Verbrennung zu erleiden. Aehnlich dem Phosphorwasserstoff verbrennt z. B. Kakodyl, selbst bei Winterkälte, mit Flamme, sobald es mit einer hinreichenden Menge von Sauerstoff in Contact kommt.

Viel wichtiger für das Studium der organischen Verbindungen, zugleich aber auch viel complicirter ist der sogenannte langsame Verbrennungsprocess. Der einfachste Fall desselben ist der, wo der sich oxydirende Körper geradezu Sauerstoff aufnimmt, ohne an und für sich eine weitere Veränderung zu erleiden. Das an der Luft so leicht entzündliche und dann rasch verbrennende Kakodyl lässt sich durch spärliche Zufuhr von Sauerstoff und durch gleichzeitige künstliche Abkühlung, leicht zu Kakodyloxyd und hernach weiter zu Kakodylsäure oxydiren, Oxyde, in denen der ursprüngliche, das Kakodyl bildende Atomcomplex noch unverändert enthalten ist.

Andere organische Körper, welche nicht so starke Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, dass sie sich bei gewöhnlicher Temperatur der Luft entzünden, besitzen dieselbe gleichwohl noch in hinreichendem

Grade, um sich langsam damit zu verbinden. Dahin gehört namentlich die Classe der Aldehyde, das Bittermandelöl, das eigentliche Aldehyd, Acroleïn u. a., welche sämmtlich durch jene langsame Oxydation unter Aufnahme von je 2 At. Sauerstoff in die Hydrate der höher oxydirten zugehörigen Säuren übergehen.

Auch viele flüchtigen Oele nehmen langsam Sauerstoff aus der Luft auf und verharzen sich, so das Terpentinöl. — Bei manchen Körpern bedarf es ausser dem Sauerstoff noch der Mitwirkung einer dritten, sogenannten Contactsubstanz, um eine langsame Verbrennung einzuleiten und zu unterhalten. Mehrere Alkohole, welche unter den gewöhnlichen Verhältnissen sich indifferent gegen Sauerstoff verhalten, vereinigen sich damit sogleich zu Aldehyden und den zugehörenden Säuren, wenn man ihren Dampf mit einer grossen Oberfläche von blankem Platin in Contact bringt, wahrscheinlich in Folge der Eigenschaft dieses Metalls, Sauerstoff auf seiner Oberfläche zu condensiren. Das Platin gelangt hierbei nicht selten zum Glühen. Zuweilen genügt mässig erhöhte Temperatur, um eine directe Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft von solchen Körpern zu veranlassen, die bei gewöhnlicher Temperatur keine Verwandtschaft zu demselben äussern. Kochendes Amyloxydhydrat, durch welches ein Strom von atmosphärischer Luft geht, verwandelt sich in Valeriansäure.

Die beiden letzten Fälle sind Beispiele complicirterer Oxydationsprocesse, indem der die Alkohole oxydirende Sauerstoff denselben zu gleicher Zeit Wasserstoff entzieht, mit welchem er Wasser bildet. Wenigstens gilt dies von der Umwandlung der Alkohole in ihre zugehörigen Säuren:

$$\underbrace{HO . C_{10}H_{11}O}_{\text{Amyloxydhydrat.}} + 4O = \underbrace{HO . (C_8H_9)^\frown C_2, O_3}_{\text{Valeriansäure.}} + 2HO.$$

Ein ähnliches Beispiel liefert das Indigweiss, welches, wenn es durch Sauerstoff in Indigblau verwandelt wird, nur 1 At. Wasserstoff an denselben abgiebt, ohne selbst weiter Sauerstoff aufzunehmen:

$$\underbrace{C_{16}H_6NO_2}_{\text{Indigweiss.}} + O = \underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + HO.$$

Aehnlich wie der freie Sauerstoff, wirken viele sauerstoffreiche unorganische Körper, Quecksilberoxyd, wie überhaupt die Oxyde der edlen Metalle, Chromsäure, Mangan- und Bleisuperoxyd u. a., abgesehen von der Salpetersäure, deren Wirkungsweise weiter unten ausführlicher in Erwägung gezogen werden soll. Quecksilberoxyd mit Kakodyloxyd unter Wasser in Berührung gebracht, giebt seinen Sauerstoff an letzteres ab, unter Bildung von Kakodylsäure. Dasselbe Metalloxyd, mit Ameisensäure gelinde erwärmt, verwandelt dieselbe geradeauf in Kohlensäure und Wasser, während regulinisches Quecksilber hinterbleibt.

Frisch gefälltes Kupferoxydhydrat giebt an eine heisse Lösung von

Traubenzucker ebenfalls leicht die Hälfte seines Sauerstoffs ab, wobei Kupferoxydul entsteht und der Zucker theilweise zu Kohlensäure oxydirt wird. — Verschiedene Schwefelverbindungen, mit Silberoxyd zusammengebracht, tauschen ihren Schwefel gegen den Sauerstoff des letzteren aus, z. B. das Schwefelallyl:

$$\underbrace{C_6H_5S}_{\text{Schwefelallyl.}} + AgO = \underbrace{C_6H_5O}_{\text{Allyloxyd.}} + AgS.$$

Ein in den meisten Fällen kräftigeres Oxydationsmittel als die genannten Metalloxyde ist die Chromsäure, welche die Hälfte ihres Sauerstoffgehalts, unter Bildung von Chromoxyd, mit grosser Leichtigkeit an oxydirbare Körper abgiebt. Trockne Chromsäure wirkt so energisch, dass häufig ein Entflammen und totale Zerstörung der zu oxydirenden Substanz, z. B. beim Alkohol, Aether, Anilin u. a., erfolgt. In wässeriger Lösung oder in Form einer überschüssige Schwefelsäure enthaltenden Mischung dieser Säure mit chromsaurem Kali bringt sie in Contact mit verschiedenen organischen Verbindungen zum Theil ähnliche Erscheinungen hervor, wie der freie Sauerstoff. Sie oxydirt z. B. mit Leichtigkeit die Alkohole zu Aldehyden und deren Säuren, und wird daher fast ausschliesslich zur Gewinnung der Valeriansäure aus dem Amyloxydhydrat benutzt, indem man letzteres tropfenweise in eine siedende Mischung einer concentrirten Lösung von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure fliessen lässt. — Ausserdem übt sie auf viele andere Verbindungen, welche weder von Sauerstoff im freien Zustande noch in Form von Quecksilberoxyd afficirt werden, eine energische oxydirende Action aus. Salicin und Saligenin verwandelt sie in salicylige Säure; Zucker in Kohlensäure, Ameisensäure und Wasser.

Es ist im höchsten Grade beachtenswerth, wie verschieden die verschiedenen Oxydationsmittel auf ein und denselben Stoff einwirken; man begegnet sogar nicht selten der sonderbaren Erscheinung, dass die stärksten Oxydationsmittel auf einen Körper fast ganz ohne Einwirkung sind, der durch eine anerkannt viel weniger leicht oxydirende Substanz mit grosser Leichtigkeit zersetzt wird. Ein merkwürdiges Beispiel der Art bietet die Ameisensäure dar, welche, wie zuvor erwähnt, von Quecksilberoxyd total zerstört wird, während eine Auflösung von Chromsäure sie unverändert lässt, im Gegentheil aus vielen organischen Verbindungen erzeugt. Es hängt daher, um einen bestimmten Effect zu erzielen, sehr viel von der Wahl des Oxydationsmittels ab, dessen Wirkung im Voraus sich oft schwierig bestimmen lässt. So ist es, um ein Beispiel anzuführen, bis jetzt noch nicht gelungen, eine passende, hinreichend schwache oxydirende Substanz aufzufinden, welche die Schwefelblausäure, $H . C_2NS_2$, in die noch unbekannte, aber ohne Zweifel existirende Wasserstoffdithionsäure $HO . H^\frown S_2O_5$ überzuführen, welche aus jener ebenso leicht hervorgehen müsste, wie die Methyldithionsäure, $HO . (C_2H_3)^\frown S_2O_5$ aus dem Schwefelcyanmethyl, $(C_2H_3) . C_2NS_2$.

Sehr ähnlich wie Chromsäure verhalten sich im Allgemeinen die Jodsäure, und eine Mischung von Braunstein und Schwefelsäure. Auch ohne Mitwirkung freier Schwefelsäure bringen die Hyperoxyde mannigfache Oxydationen hervor, mitunter sogar unter Feuererscheinung und totaler Zerstörung der oxydirbaren Substanz. Eine solche Zersetzung erfolgt leicht durch blosses Zusammenreiben von Bleisuperoxyd mit Weinsäure oder verwitterter Oxalsäure. Bleisuperoxyd oxydirt die Weinsäure gleichfalls bei Gegenwart von Wasser und gelindem Erhitzen, in der Siedhitze auch den Zucker in Ameisensäure und Kohlensäure, indem es selbst in Bleioxyd übergeht, ferner die Hippursäure in Benzamid, Kohlensäure und Wasser.

Die oxydirenden Wirkungen des Wasserstoffsuperoxyds auf organische Verbindungen sind wenig untersucht. Ein sorgfältigeres Studium derselben dürfte noch zu manchen interessanten Beobachtungen führen. — Die im Kreise des galvanischen Stromes stattfindenden Oxydationen sollen weiter unten noch besonders besprochen werden.

## Verwandlungen der organischen Verbindungen durch die Haloide.

Die Wirkung der Haloide und besonders des Chlors auf organische Körper besteht meistens in Wasserstoffentziehung und Bildung von Wasserstoffsäuren, während gleichzeitig Chlor, Brom etc. in die Verbindung eintreten. Gewöhnlich findet die Substitution in der Weise Statt, dass jedes Atom des eliminirten Wasserstoffs durch je ein Atom Chlor ersetzt wird. Die Substitutionsproducte enthalten dann eine gleiche Anzahl von einfachen Atomen, wie die ursprünglichen Verbindungen, z. B. die Chloressigsäure, $HO . (C_2 Cl_3)^\frown C_2, O_3$, und Essigsäure, $HO . (C_2 H_3)^\frown C_2, O_3$, die Trichlorphenylsäure $HO . \left(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right. \right) O$ und die Phenylsäure, $HO . (C_{12} H_5) O$. Diejenigen der auf diese Weise entstandenen Verbindungen, welche den Namen der Substitutionsproducte vorzugsweise führen, besitzen gewöhnlich noch die chemische Constitution der ursprünglichen Körper und lassen sich oft durch umgekehrte Substitution des Chlors vermittelst Wasserstoffs wieder in diese verwandeln, so die Chloressigsäure in Essigsäure, das Chloranilin in Anilin. Häufig bewirkt die Einwirkung des Chlors auf wasserhaltige organische Körper ausser dem Substitutionsprocess zugleich auch noch eine weitere Aenderung in der Gruppirung der constituirenden Atome, die sich dadurch kund giebt, dass die Substitutionsproducte in ihrem chemischen Verhalten von dem der ersteren wesentlich abweichen Dahin gehören z. B. die Substitutionsproducte, welche aus dem Aethyloxyd durch durch Einwirkung des Chlors entstehen, das sogenannte zweifach gechlorte Aethyloxyd, $C_4 H_3 Cl_2 O$, und das fünffach gechlorte Aethyloxyd, $C_4 Cl_5 O$. Obgleich dieselben scheinbar zum Aethyloxyd in nächster Beziehung stehen, so gehören sie, wie ihr chemisches Verhalten

beweist, doch nicht mehr der Aethylgruppe an, sondern in die Reihe der Acetylverbindungen. Es ist häufig sehr schwierig zu bestimmen, ob eine durch den Substitutionsprocess gebildete Verbindung noch dem Typus des Körpers angehört, woraus sie entstanden ist, oder ob die näheren Bestandtheile des letzteren unter dem Einfluss des Chlors sich anders gruppirt haben, und zwar wird die Entscheidung dieser Frage um so schwieriger, wenn das Substitutionsproduct, wie z. B. das fünffach gechlorte Aethyloxyd, noch dieselbe absolute Anzahl von einfachen Atomen enthält wie die ursprüngliche Substanz (das Aethyloxyd). Ist die Zahl der constituirenden Chloratome geringer als die der eliminirten Wasserstoffatome, so gehört das Product stets einer anderen Körperreihe an. Das durch Einwirkung von Chlor auf Alkohol, $HO . C_4H_5O$, entstehende Chloral, $HO . C_4Cl_3O$, enthält statt der ausgeschiedenen fünf Wasserstoffatome des Alkohols nur drei Chloratome, und kann daher nicht mehr der Aethylreihe zugerechnet werden, wie dies auch aus seinem chemischen Verhalten deutlich hervorgeht.

Zuweilen findet scheinbar auch eine unmittelbare Vereinigung eines organischen Körpers mit Chlor Statt, ohne dass dabei Chlorwasserstoffsäure frei wird. Namentlich hat man diese Erscheinung bei gewissen Kohlenwasserstoffen, z. B. dem ölbildenden Gase und seinen Homologen gemacht, die auf ein Aequivalent je zwei Atome Chlor aufnehmen. Der Vorgang ist hierbei jedoch ein ganz ähnlicher wie die vorhin erwähnten. Zwei Atome Chlor und ein Atom ölbildendes Gas, $C_4H_4$, wirken nämlich, wie sich aus dem Verhalten der gebildeten Chlorverbindung ergiebt, in der Weise auf einander, dass durch einfachen Substitutionsprocess aus $C_4H_4$ die Verbindung $C_4H_3Cl$ entsteht, und dass mit dieser das gleichzeitig erzeugte Chlorwasserstoffatom in chemische Verbindung tritt. Wir drücken demgemäss die Zusammensetzung des Products $C_4H_4Cl_2$ durch die rationelle Formel: $C_4H_3Cl . HCl$ aus.

Eine directe Vereinigung des Chlors mit einer organischen Verbindung ähnlicher Art, wie die des Chlors mit den Metallen ist bis jetzt in der organischen Chemie nur selten, bei den organischen Radicalen mit Sicherheit noch gar nicht beobachtet, so wahrscheinlich es auch ist, dass das Kakodyl, Zinnäthyl u. a. sich gleich den einfachen Metallen damit ohne Salzsäurebildung zu Chloriden verbinden, wenn das Chlor unter steter starker Abkühlung und in verdünntem Zustande langsam damit in Berührung kommt. Zu den wenigen Beispielen directer Vereinigung des Chlors ohne weitere Zersetzung gehört die Bildung des Kohlensesquichlorids, $C_2Cl_3$, aus dem Kohlenchlorid, $C_2Cl_2$. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur verbrennt das Kakodyl im Chlorgas zu Chlorarsenik und Chlorwasserstoff unter Abscheidung von Kohle. Aehnlich verhalten sich verschiedene andere organische Verbindungen, z. B. das ölbildende Gas, wenn es mit überschüssigem Chlor gemengt von den directen Sonnenstrahlen getroffen oder durch einen flammenden Körper entzündet wird. Ueberhaupt verhindert gewöhnlich die grosse Verwandtschaft des Chlors zu

dem Wasserstoff der organischen Körper, dass sich dieselben ohne weitere Zerlegung mit Chlor verbinden. Auch bei denjenigen organischen Radicalen, welche man die Homologe des Wasserstoffs nennt, dem Methyl, Aethyl, Butyl, überwiegen die grösseren Verwandtschaftskräfte des Chlors und Wasserstoffs diejenigen, welche zwischen diesen Radicalen und dem Chlor angenommen werden müssen, so dass, wenn man gleiche Volumina Aethylgas und Chlorgas, im Dunkeln gemischt, dem Tageslicht aussetzt, nicht Aethylchlorür, sondern ein Gemenge von Chlorwasserstoff und einem chlorhaltigen Substitutionsproduct des Aethyls entsteht.

Wie schon aus dem eben Gesagten erhellt, sind die Wirkungen, welche das reine trockne Chlor auf organische Körper ausübt, wesentlich bedingt durch die Intensität des Lichts und auch durch Wärme. Wie der Wasserstoff sich im Dunkeln gegen Chlorgas indifferent verhält, im zerstreuten Licht langsam, im directen intensiven Sonnenlicht rasch und unter starker Wärmeentwickelung sich damit vereinigt, so werden auch viele organische Verbindungen, auf welche Chlor bei völligem Lichtabschluss keine Wirkung ausübt, durch das Licht unter Salzsäurebildung in dem Grade leichter zersetzt und vollständiger ihres Wasserstoffs beraubt, als dasselbe intensiver ist. Die Essigsäure wird z. B. von Chlor in zerstreutem Licht nur in die Monochloracetylsäure, $HO . \left(C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right. \right)^\frown C_2, O_3$, im starken Sonnenlicht aber in Trichloressigsäure, $HO . (C_2 Cl_3)^\frown C_2, O_3$, übergeführt. Es ist wahrscheinlich, dass viele Substanzen, die der Einwirkung des Chlors auch in den directen Sonnenstrahlen widerstehen, oder nur bis zu einem gewissen Grade entwasserstofft werden, sich anders verhalten, wenn man auf sie, in einer Atmosphäre von Chlorgas, die durch einen Brennspiegel gesammelten Sonnenstrahlen fallen lässt. — Dass auch Wärme die Action des Chlorgases unterstützt, geht schon aus dem vorhin erwähnten Verhalten des ölbildenden Gases hervor. Aethyloxyd entzündet sich mit Chlor leicht unter Abscheidung von Kohle und Salzsäurebildung, während man durch Abkühlung und mässige Zufuhr von Chlor organische Substitutionsproducte erhält.

Die Wirkungsweise des Chlors auf organische Substanzen wird häufig durch gleichzeitige Gegenwart von Wasser wesentlich modificirt. Es wirkt alsdann, wie auf unorganische Körper, durch Zerlegung des Wassers, oft bloss oxydirend. Bittermandelöl, $C_{14} H_6 O_2$, mit wässerigem Chlor behandelt, geht allmälig in Benzoësäure, $HO . C_{14} H_5 O_3$, über:

$$\underbrace{HO . (C_{12} H_5)^\frown C_2, O}_{\text{Bittermandelöl.}} + 2\,HO + 2\,Cl = \underbrace{HO . (C_{12} H_5)^\frown C_2, O_3}_{\text{Benzoësäure.}} + 2\,H\,Cl.$$

Doch dürfte hier wie in vielen anderen Fällen der Oxydationsprocess als ein secundärer anzusehen sein, da der Bildung von Benzoësäure wahrscheinlich die von Benzoxylchlorid, $(C_{12} H_5)^\frown C_2 O_2, Cl$, voraufgeht, welches bekanntlich durch Berührung mit Wasser in Benzoësäure und Salzsäure zerfällt. Aehnlicher Art sind die Erscheinungen, welche man

bei der Einwirkung von Chlor auf das sogenannte Kohlenchlorid, C Cl (oder $C_4Cl_4$), bei Gegenwart von Wasser beobachtet. Die hierdurch erfolgende Bildung von Chloressigsäure, $HO . (C_2Cl_3)^\frown C_2, O_3$, ist dadurch zu erklären, dass der Körper $C_4Cl_4$ [vielleicht $(C_2Cl_3)^\frown C_2, Cl$, d. i. Trichloracetylchlorür] zwei Atome Sauerstoff aufnimmt, die das Chlor aus dem Wasser frei macht, und mit diesen sich zunächst in den sogenannten Chloraldehyd, $C_4Cl_4O_2$ [d. i. Trichloracetoxylchlorid: $(C_2Cl_3)^\frown C_2O_2, Cl$], verwandelt, von dem bekannt ist, dass es sich mit Wasser rasch zu Chloressigsäure und Salzsäure umsetzt.

Wie sich leicht voraussehen lässt, findet häufig neben der Oxydation, welche wässeriges Chlor bewirkt, gleichzeitig auch noch eine Substitution des Wasserstoffs durch Chlor Statt. Im Wasser vertheilter Indigo, mit Chlorgas behandelt, geht in Chlorisatin und Dichlorisatin über, sauerstoffreichere und wasserstoffärmere Körper, die für jedes eliminirte Wasserstoffatom je ein Chloratom enthalten, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| | |
|---|---|
| Indigo . . . . | $C_{16}H_5NO_2$, |
| Chlorisatin . . . | $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right\}NO_4$, |
| Dichlorisatin . . | $C_{16}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}NO_4$. |

Die oxydirende Wirkung des Chlors hat nicht selten, und zwar am leichtesten bei solchen Körpern, in denen die constituirenden näheren Bestandtheile lose gebunden sind, eine noch tiefer eingreifende Zersetzung zur Folge, die sich in der Elimination einzelner Kohlenstoffatome in Form von Kohlensäure kund giebt. So verwandelt sich z. B. das Saligenin, $C_{14}H_8O_4$, unter jenen Umständen in Kohlensäure und Trichlorphenylsäure, $HO . \left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}\right)O$.

Auf ähnlichen Zersetzungen beruht ohne Zweifel die bleichende Wirkung des Chlors, welche dieser Körper im feuchten Zustande, oder als unterchlorige Säure auf organische Farbstoffe ausübt. Wie die Erfahrung lehrt, sind die Verbindungen, welche auf diese Weise durch Oxydation, vielleicht auch durch gleichzeitigen Austausch des Wasserstoffs gegen Chlor aus gefärbten Stoffen entstehen, gewöhnlich farblos.

Wenn auch die Zusammensetzung dieser durch Chlor aus den Farbstoffen gebildeten ungefärbten Verbindungen meist noch unbekannt geblieben ist, so lässt sich wenigstens aus dem Umstande auf eine in die Natur der Farbstoffe tief eingreifende Zersetzung schliessen, dass es nicht gelingt, die durch Chlorbleiche hervorgebrachten Körper wieder in die ursprünglichen Verbindungen zurückzuführen. Vielleicht bewirkt das feuchte Chlor oft auch eine totale Zerstörung dieser meist sehr leicht zersetzbaren Substanzen, wie dies von den die Miasmen und Contagien erzeugenden, noch unbekannten organischen Stoffen angenommen werden darf.

Aehnlich dem Chlor verhalten sich Brom und Jod, doch wirken sie im Allgemeinen in dem Grade weniger kräftig ein, als ihre Affinitäten zum Wasserstoff geringer sind. Directe Substitutionen des Wasserstoffs durch Cyan sind noch nicht hervorgebracht, doch vereinigt sich dasselbe unmittelbar mit manchen Körpern, z. B. mit Anilin.

Auch die oxydirenden Wirkungen des Broms und Jods, welche sie bei Gegenwart von Wasser auf organische Verbindungen ausüben, sind viel schwächer, als die des Chlors. Alle drei werden aber zu sehr kräftigen Oxydationsmitteln, wenn freie Alkalien mitwirken. Der Sauerstoff, welcher durch Vereinigung jener Haloide mit dem Kalium des Kaliumoxyds frei wird, bewirkt häufig selbst bei solchen organischen Substanzen eine Oxydation, welche anderen kräftigen Oxydationsmitteln widerstehen. Sind hierbei Chlor, Brom oder Jod zugleich im Ueberschuss vorhanden, so resultiren ausser den eigentlichen Oxydationsproducten Chlor-, Brom- u. s. w. haltige Verbindungen. Die Benzoësäure, welche durch Chlor allein nur einfache chlorhaltige Substitutionsproducte liefert, wird, in einem Ueberschuss von Aetzkali gelöst, von Chlor in Kohlensäure, Salzsäure und Chlorniceïnsäure zerlegt:

$$\underbrace{KO\,.\,(C_{12}H_5)^\frown C_2,O_3}_{\text{Benzoësaures Kali.}} + 6\,KO + 6\,Cl = 2\,(KO\,.\,CO_2) +$$

$$\underbrace{KO\,.\,C_{12}\,(H_4Cl)\,O_3}_{\text{Chlorniceïnsaures Kali.}} + 4\,KCl + HCl.$$

Holzgeist, Alkohol, Zucker u. a. in alkalischer Lösung liefern mit Jod neben anderen Oxydationsproducten Formyljodid. Bloss oxydirend wirken Brom und Jod bei Gegenwart von freiem Alkali auf Amyloxydhydrat, welches sie wie die Chromsäure in Valeriansäure verwandeln, auf Salicin, indem sie salicylige Säure bilden.

Dieselben Veränderungen, welche manche leicht oxydirbare Stoffe durch Chlorgas bei Gegenwart von Alkalien erleiden, bewirken häufig eben so gut Chlorkalk und unterchlorigsaures Natron. Alkohol z. B. wird davon leicht in Kohlensäure und Formylchlorid verwandelt.

Ein ausgezeichnetes Mittel, organische Stoffe gleichzeitig zu oxydiren und zu chloriren, ist eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure; Phenylsäure, Salicin u. a. werden dadurch leicht in Chloranil umgewandelt, letzteres unter gleichzeitiger Bildung von Kohlensäure.

## Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Salpetersäure.

Es giebt verhältnissmässig nur wenige organische Verbindungen, welche der Einwirkung von Salpetersäure vollkommen widerstehen. Gewöhnlich erleiden sie dadurch eine bald mehr, bald weniger tief eingreifende Oxydation, sehr häufig eine Substitution des Wasserstoffs durch Untersalpetersäure. Bloss oxydirend wirkt dieselbe auf Kakodyl, Indig-

blau u. a. Den Alkoholen entzieht sie zunächst Wasserstoff und giebt an dieselben zugleich Sauerstoff ab, so dass daraus dieselben Säuren entstehen, welche durch einfache Oxydation aus den Aldehyden hervorgehen.

Andere organische Stoffe erleiden dadurch eine tiefer eingreifende Zersetzung, welche sich durch Kohlensäurebildung zu erkennen giebt. Verschiedene Fette liefern damit ein Gemenge kohlenstoffärmerer fetter Säuren; Zucker zunächst Zuckersäure, hernach durch fortschreitende Oxydation Oxalsäure; Stearinsäure und viele andere Substanzen Korksäure, Bernsteinsäure und andere Homologe der Oxalsäure. Ueberhaupt sind Oxalsäure, Ameisensäure und Essigsäure gewöhnlich die Endproducte der Oxydation von organischen Verbindungen durch Salpetersäure. Es verdient bemerkt zu werden, dass der Grad dieser Oxydation meist wesentlich bedingt ist durch die Concentration der Salpetersäure und durch den Gehalt derselben an salpetriger Säure oder Untersalpetersäure. In manchen Fällen, wo die Bildung der letzteren, in Folge des Oxydationsprocesses, störend einwirkt, kann man dieselbe durch Zusatz von Harnstoff oder anderen ähnlichen amidhaltigen Körpern verhindern, welche die salpetrige Säure und Untersalpetersäure unter Bildung von Wasser und Stickgas zerstören (siehe unten Verwandlungen der organischen Verbindungen durch salpetrige Säure).

Viele organische Substanzen, welche durch verdünnte Salpetersäure entweder gar keine Veränderung oder bloss eine einfache Oxydation erleiden, werden durch concentrirte Salpetersäure, meist erst beim Erhitzen in der Weise verändert, dass ein oder auch mehrere Wasserstoffatome der Verbindung entzogen und durch Untersalpetersäure substituirt werden. Benzol, Naphtalin, Benzoësäure, Phenylsäure, Salicylsäure u. a. liefern auf diese Weise Nitrobenzol, Nitronaphtalin, Nitrobenzoësäure, verschiedene Nitrophenylsäuren, Nitrosalicylsäure. In solchen Körpern, welche durch blosse Behandlung mit starker Salpetersäure nur einfach nitrirte Substitutionsproducte geben, lässt sich oft auch noch ein zweites Wasserstoffatom durch Untersalpetersäure ersetzen, wenn man sie mit einem Gemisch von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure erhitzt. Letztere unterstützt hierbei die Wirkung der Salpetersäure einerseits dadurch, dass sie sich des gebildeten Wassers bemächtigt, und so die Verdünnung der Salpetersäure verhindert, andererseits dadurch, dass sie die Siedetemperatur erhöht. Durch dies Gemisch kann z. B. die Benzoësäure, welche Salpetersäure allein nur in Nitrobenzoësäure verwandelt, vollkommen in Dinitrobenzoësäure übergeführt werden.

Manche organische Verbindungen, z. B. Baumwolle, Mannit u. a., werden sowohl von concentrirter Salpetersäure allein, wie auch von einem Gemenge derselben mit concentrirter Schwefelsäure, oder von Schwefelsäure und salpetersaurem Kali schon in der Kälte, zuweilen ohne jede sichtbare Veränderung in Nitrokörper verwandelt. Der grosse Sauerstoffreichthum derselben veranlasst dann eine rasche, totale Verbrennung,

wenn sie gelinde erhitzt werden, die häufig von heftigen Detonationen begleitet ist. Die Entzündbarkeit derselben ist zuweilen so gross, dass ein blosser heftiger Schlag hinreicht, um jene Zersetzung zu bewirken.

## Verwandlungen der organischen Körper durch Schwefelsäure.

Die Veränderungen, welche die meisten organischen Körper durch concentrirte Schwefelsäure erleiden, sind fast ohne Ausnahme Folge der grossen Verwandtschaft dieser Säure zum Wasser. Sie entzieht nicht nur Wasser enthaltenden Verbindungen dasselbe, sondern erzeugt auch Wasser aus den nicht in dieser Form darin vorhandenen Elementen. Leicht veränderliche, wasserstoff- und sauerstoffreiche Substanzen, wie Zucker, Holzfaser, werden davon wie durch trockne Destillation vollständig zerstört und verkohlt.

Den Alkoholen entzieht sie in der Wärme, je nachdem mehr oder weniger Säure darauf einwirkt, also je nachdem die Siedetemperaturen solcher Mischungen höher oder niedriger sind, bald 2, bald 1 At. Wasser, und verwandelt sie demnach bald in Kohlenwasserstoffe, bald in einfache Aether.

Gewöhnlich giebt die Schwefelsäure zur Wasserbildung selbst den Sauerstoff her, so dass entweder $SO_2$ oder $S_2O_5$ übrig bleiben, die dann an die Stelle des aus der organischen Verbindung eliminirten Wasserstoffatoms treten. Diese Veränderung beobachtet man besonders bei den organischen Hydrüren, d. i. denjenigen Körpern, welche man als Verbindungen organischer Radicale mit Wasserstoff betrachten kann. So wird aus Benzol, $(C_{12}H_5)H$, Sulfobenzol $(C_{12}H_5)SO_2$, und Phenyldithionsäure, $HO . (C_{12}H_5)^\frown S_2, O_5$. Wie schon oben (S. 21) bemerkt, enthält letztere und wahrscheinlich die ganze Classe der analog zusammengesetzten und auf gleiche Weise entstehenden organischen Dithionsäuren ein gepaartes Schwefelradical, mit 5 At. Sauerstoff verbunden, nicht aber Dithionsäure als solche in gepaarter Verbindung mit einem organischen Radical.

Viele organische Säuren, wenigstens die im Allgemeinen weniger leicht veränderlichen, wie Benzoësäure, Essigsäure, erleiden durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure eine ganz ähnliche Veränderung, jedoch im Resultat dadurch von der vorigen verschieden, dass von den Elementen: $S_2O_5$, das Glied $SO_2$ das dem Radical, z. B. der Benzoësäure, entzogene Wasserstoffatom substituirt, während $SO_3$ mit dieser neuen Benzoësäure eine Doppelsäure bildet, die nun 2 At. Basis sättigt, wie sich in folgender Gleichung ausspricht:

$$\underbrace{HO.(C_{12}H_5)^\frown C_2,O_3}_{\text{Benzoësäure}} + 2\,(HO.SO_3) = \underbrace{2\,HO.\left\{\begin{matrix}\left(C_{12}\begin{matrix}H_4\\SO_2\end{matrix}\right)^\frown C_2,O_3\\ SO_3\end{matrix}\right.}_{\text{Benzoëschwefelsäure.}} + 2\,HO$$

Je nachdem in den organischen Stoffen, auf welche man Schwefelsäure einwirken lässt, um obige Veränderungen zu erzielen, die constituirenden Elemente mit grösserer oder geringerer Kraft gebunden sind, hat man bald wasserfreie, bald rauchende, bald gewöhnliche Schwefelsäure anzuwenden; zuweilen reicht auch selbst schon verdünnte Säure hin, um einer Verbindung Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser zu entziehen, z. B beim Saligenin, $C_{14}H_8O_4$, welches dadurch in Wasser und Saliretin, $C_{14}H_6O_2$, zerfällt.

Oftmals sieht man auch verdünnte Schwefelsäure sowohl, wie concentrirte, sogenannte Contactwirkungen üben. Dahin gehört die Metamorphose, welche verdünnte Schwefelsäure in Contact mit Stärke bewirkt, indem sie diese in Traubenzucker überführt, ohne selbst eine Veränderung zu erleiden, ferner die Umwandlung des flüssigen Chorals in festen, wenn er mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt wird, sowie die unter Aufnahme von Wasser erfolgende Spaltung der Benzoglycolsäure in Benzoësäure und Glycolsäure, wenn man sie mit verdünnter Schwefelsäure kocht. Einige dieser und ähnlicher Zersetzungen werden übrigens auch eben so gut durch andere Säuren bewirkt.

## Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Phosphorsäure.

Wasserfreie Phosphorsäure verhält sich im Allgemeinen ähnlich wie Schwefelsäure gegen organische Verbindungen, indem sie Wasser bildet und entzieht. Doch geschieht dies niemals wie bei der Schwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs der Phosphorsäure. Vielmehr behält letztere ihre Zusammensetzung überall unverändert bei. Daraus ergiebt sich, dass sie in die Zusammensetzungsweise der organischen Verbindungen weniger tief eingreift, und daher in vielen Fällen besser anzuwenden ist als jene. Dies giebt sich besonders deutlich in ihrem Verhalten gegen die Ammoniumoxydsalze vieler organischer Säuren, z. B. der Benzoësäure, Essigsäure, Buttersäure u. a., kund, aus denen sie beim Erhitzen merkwürdiger Weise kein Ammoniak ausscheidet, sondern die „Nitrile“ genannten Cyanverbindungen der in den Säureradicalen als Paarlinge enthaltenen Aetherradicale bildet unter Erzeugung und Entziehung von 4 At. Wasser:

$$\underbrace{H_4NO . (C_2H_3)^\frown C_2, O_3}_{\text{essigsaures Ammoniumoxyd.}} + xPO_5 = \underbrace{(C_2H_3)\, C_2N}_{\text{Methylcyanür.}} + 4HO . xPO_5.$$

Auch die Alkohole zerlegt sie in ähnlicher Weise, wie die Schwefelsäure in Kohlenwasserstoffe und Wasser.

## Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Chlorwasserstoffsäure.

Nur wenige organische Stoffe, z. B. die sauerstofffreien ätherischen

Oele, Terpentinöl, Citronenöl u. a.[1], vereinigen sich direct mit Chlorwasserstoffsäure. Eben so verhält sich das Chinon, welches damit in Chlorhydrochinon übergeht. Es bleibt indess zweifelhaft, ob in diesen Verbindungen Chlorwasserstoff als solches noch existirt, oder ob dieselben als Chloride wasserstoffreicherer Radicale anzusehen sind. Einige sauerstoffhaltige Stoffe, z. B. der Terpentinöl-Campher, vereinigen sich mit Salzsäure unter Bildung und Ausgabe von Wasser.

In vielen Fällen wirkt die Chlorwasserstoffsäure als sogenannte Contactsubstanz vereinigend auf zwei chemische Verbindungen, die sich ohne ihre Gegenwart nicht mit einander verbinden. So ätherisirt sie leicht eine Menge organischer Säuren, wenn man ihre alkoholischen Lösungen mit Chlorwasserstoffgas sättigt; Benzoësäure und Alkohol, die für sich, selbst in der Wärme, gar nicht auf einander einwirken, verwandeln sich, wenn man die gesättigte alkoholische Lösung mit wenigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure versetzt, nach längerem Stehen in gelinder Wärme vollständig in Benzoëäther.

Wie alle starken Säuren zerlegt sie die meisten Cyanüre, wenn sie damit erhitzt wird, unter Bildung von Ammoniak in Ameisensäure oder derselben ähnliche organische Säuren. Sie bewirkt daher bei solchen Körpern, welche die Eigenschaft haben, sich mit Ameisensäure zu verbinden, sobald diese im *status nascens* mit denselben in Berührung kommt, eine Vereinigung und die Bildung neuer Verbindungen, wenn man nämlich jene, mit Cyanwasserstoffsäure gemengt, mit Salzsäure erhitzt. So entsteht aus einer Mischung von Bittermandelöl (oder Aldehyd) Blausäure und Salzsäure, durch Eindampfen Mandelsäure (oder Alanin).

Wahrscheinlich lassen sich auf diesem erst wenig betretenen Wege noch viele neue organische Verbindungen erzeugen.

## Verwandlungen der organischen Verbindungen durch salpetrige Säure.

Ausser dem noch ziemlich räthselhaften Verhalten der salpetrigen Säure gegen Oelsäure, welche sie, in verhältnissmässig sehr geringer Quantität, in die feste Elaïdinsäure verwandelt, sind besonders die merkwürdigen Zersetzungen, welche jene Säure auf die organischen Amide ausübt, von grossem Interesse. Dieselben sind ganz ähnlicher Art wie die Veränderung, welche das salpetrigsaure Ammoniumoxyd beim Erhitzen erleidet, wodurch es bekanntlich in Wasser und Stickgas zerfällt. Leitet man nämlich durch die Salzlösungen derjenigen stickstoffhaltigen organischen Basen, welche sich als die Amide organischer Radicale betrachten lassen, und die daher den Namen Amidbasen erhalten haben, einen Strom von salpetriger Säure, so vereinigen sich 2 At. Sauerstoff der letzten mit den beiden Wasserstoffatomen des Amids zu Wasser, das dritte Sauerstoffatom überträgt sich auf das in der Amidbase enthaltene organische Radical, welches dann als Oxydhydrat frei wird, und aller

Stickstoff, sowohl der der organischen Base, wie der der salpetrigen Säure, entweicht als Gas. Wir sind hierdurch leicht im Stande, die organischen Amidbasen in Alkohole überzuführen, wie sich in folgender Gleichung auspricht:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N, HO.SO_3 + NO_3 = HO.C_4H_5O + 2HO.SO_3 + 2N.$$

Auch andere Amid enthaltende Verbindungen, wie die der Carbamidsäure analogen organischen Säuren, z. B. Anthranilsäure, erfahren durch salpetrige Säure die gleiche Zersetzung. Glycocoll wird dadurch in Glycolsäure, die Hippursäure in Benzoglycolsäure verwandelt.

Statt der salpetrigen Säure bedient man sich eben so gut und in einzelnen Fällen sogar mit noch grösserem Vortheil des salpetrigsauren Kalis, wie man es durch Glühen von Salpeter erhält, oder des salpetrigsauren Silberoxyds.

## Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Reductionsmittel.

Wegen der leichten Zersetzbarkeit der organischen Verbindungen kann man sich im Allgemeinen zu den Reductionsprocessen nur der weniger tief eingreifenden bedienen. Der Kohlenstoff namentlich, welcher erst in sehr hohen Temperaturen Verwandtschaft zum Sauerstoff erhält, kann aus jenem Grunde in der organischen Chemie als Reductionsmittel keine Anwendung finden. Eben so wenig das freie Wasserstoffgas, welches auch nur in höheren Temperaturen Verwandtschaft zum Sauerstoff äussert. Ein ausgezeichnetes Reductionsmittel ist dagegen der im *status nascens* befindliche Wasserstoff. Durch Zink aus sauren Lösungen entbundener Wasserstoff reducirt viele organische Verbindungen, nachdem sie mit jener Lösung vermischt sind, mehr oder weniger vollständig, je nachdem Sauerstoff, Chlor u. s. w. in der zu reducirenden Suhstanz stärker oder schwächer gebunden sind. Zuweilen findet hierbei sogar eine directe Aufnahme von Wasserstoff Statt, so beim Chinon, welches dadurch in grünes Hydrochinon übergeht. Chlorhaltige organische Substanzen, namentlich solche, welche das Chlor als constituirenden Bestandtheil secundärer Radicale enthalten, und daher ihren Chlorgehalt durch die gewöhnlichen Reagentien nicht zu erkennen geben, liefern in Berührung mit dem auf die angegebene Weise in *status nascens* gebrachten Wasserstoff Salzsäure unter gleichzeitiger Substitution des Chlors durch Wasserstoff. So wird z. B. die Trichlormethyldithionsäure durch metallisches Zink leicht in Dichlormethyldithionsäure verwandelt. Noch kräftiger reducirend wirkt der durch Kalium (oder besser durch Kaliumamalgam) entbundene Wasserstoff oder derjenige, welcher am negativen Pol einer galvanischen Kette aus sauren oder alkalischen Lösungen frei wird. Die Trichlormethyldithionsäure geht durch den im Kreise des galvanischen Stromes freiwerdenden Wasserstoff aus

sauren Lösungen in Monochlormethyldithionsäure, aus alkalischer Lösung vollständig in Methyldithionsänre über.

Die organischen Nitroverbindungen erleiden durch im *status nascens* befindlichen Wasserstoff in der Regel eine derartige Zersetzung, dass die 4 Sauerstoffatome der Untersalpetersäure mit 4 At. Wasserstoff Wasser bilden, dass aber nicht 4 At. Wasserstoff wieder an ihre Stelle treten, sondern nur zwei Wasserstoffatome, so dass die Untersalpetersäure hierdurch in Amid übergeht. Auf diese Weise lassen sich viele organische Nitrüre in Salzbasen überführen, z. B. das Nitrobenzol in Anilin nach folgender Gleichung:

$$(C_{12}H_5)NO_4 + 6H = \left.\begin{matrix} C_{12}H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N + 4HO.$$

Selbst in den Fällen, wo die Untersalpetersäure als Bestandtheil eines secundären Radicals auftritt, lassen sich die Verbindungen solcher nitrirter Radicale leicht in die entsprechende Verbindung amidirter Radicale verwandeln. Statt des Wasserstoffs bedient man sich gewöhnlich, und namentlich in den Fällen, wo die Reduction aus alkalischen Lösungen vorgenommen werden muss, besser des Schwefelwasserstoffgases, oder des Schwefelammoniums. Hierbei scheidet sich stets der Schwefel aus, der Wasserstoff allein bewirkt die Reduction; z. B.:

$$\underbrace{HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix}\right.\right)^\frown C_2,O_3}_{\text{Nitrobenzoësäure.}} + 6HS = \underbrace{HO.\left(C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ H_2N \end{matrix}\right.\right)C_2,O_3}_{\text{Amidobenzoësäure.}} + 4HO + 6S.$$

Auch die schweflige Säure, namentlich als schwefligsaures Ammoniak bringt gleiche Reduction hervor. Nitronaphtalin mit einer alkoholischen Lösung von saurem schwefligsaurem Ammoniak erwärmt, verwandelt sich in Naphtalinsäure und die damit isomere Thionaphtamsäure. Bei dieser letzteren Reduction geht die schweflige Säure, höher oxydirt, in die organische Verbindung über. Sehr häufig finden auch noch andere Reductionsmittel, wie Zinnchlorür und Eisenoxydulhydrat, zweckmässige Anwendungen. Letzteres, aus Eisenvitriollösung durch Aetzkali abgeschieden, verwandelt das Indigblau leicht in Indigweiss. Auf chlorhaltige organische Körper, in denen das Chlor ausserhalb des Radicals steht, bewirkt Schwefelwasserstoff zuweilen auch einen Austausch des Chlors gegen Schwefel. Der sogenannte Chloräther, das Acetyloxybichlorid, wird dadurch unter Bildung von Salzsäure in Acetyloxybisulfid verwandelt. In analoger Weise zerlegt sich Bittermandelöl, $C_{14}H_6O_2$, mit Schwefelwasserstoff unter Wasserbildung in das sogenannte Sulfobenzoyl, $C_{14}H_6S_2$.

Ein vortreffliches Reductionsmittel, dessen man sich besonders zur Abscheidung organischer Radicale aus ihren Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen bedienen kann, ist das metallische Zink, Zinn und ähnliche Metalle. Doch wirken dieselben gewöhnlich erst in höherer Temperatur, so dass man die flüchtigen zu reducirenden Substanzen damit in Glasröh-

ren einschmelzen muss, in denen man sie dann weit über ihren Kochpunkt hinaus bis zu der Temperatur erhitzen kann, wo das Zink anfängt seine Verwandtschaftskräfte zu üben. Auf diese Weise erhält man Aethyl, Kakodyl u. a. aus dem Aethyljodür und Kakodylchlorid.

## Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Wasser.

Abgesehen davon, dass manche organische Körper sich direct mit Wasser vereinigen, wenn sie mit demselben in Berührung kommen, wie z. B. die wasserfreien Säuren, erleiden andere dadurch mitunter eine Zersetzung. Viele Oxylchloride, z. B. das Benzoxylchlorid, Trichloracetoxylchlorid, tauschen das ausserhalb des Radicals stehende Chlor bald mehr bald weniger leicht gegen Sauerstoff aus, unter Bildung von Wasser und Sauerstoffsäuren, im obigen Falle Benzoësäure aus Trichloracetylsäure.

Manche Amide und Amidsäuren, z. B. das Asparagin und Oxaminsäure, zerfallen durch Erhitzen mit Wasser in Ammoniak und stickstofffreie Säuren. Um jedoch diese Zersetzung zu bewirken, bedarf es häufig einer Erhitzung mit Wasser weit über die Siedetemperatur desselben hinaus.

## Verwandlungen der organischen Körper durch Alkalien.

Dieselben Veränderungen, welche Wasser auf organische Körper hervorbringt, werden auch durch Alkalien, und zwar viel leichter als durch jenes bewirkt. Ausserdem disponiren dieselben in wässeriger Lösung verschiedene organische Stoffe, Wasser aufzunehmen, mit dem sie sich dann meist in Säuren verwandeln. Isatin z. B., $C_{16}H_5NO_4$, geht durch Kochen mit wässeriger Kalilauge in isatinsaures Kali, $KO . C_{16}H_6NO_5$, über.

Es ist bemerkenswerth, dass denjenigen chlorhaltigen organischen Verbindungen, wo das Chlor einen Bestantheil des Radicals selbst ausmacht, durch Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge das Chlor nicht entzogen wird, wenn nicht eine andere tief eingreifende Zersetzung vorausgeht. Ein Beispiel des letzteren Falles liefert die Trichloracetylsäure, welche durch Kochen mit Kalilauge zunächst in Formylchlorid und Kohlensäure zerfällt, worauf dann das Formylchlorid erst durch secundären Process mit dem Kali in Ameisensäure und Chlorkalium übergeht; und das Chloral, welches dadurch zunächst in Ameisensäure und Formylchlorid und dann durch Zersetzung des letzteren ganz in ameisensaures Kali und Chlorkalium verwandelt wird.

Diejenigen Verbindungen, welche Chlorwasserstoffsäure als solche enthalten, werden durch Kochen mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge gewöhnlich leicht der Chlorwasserstoffsäure beraubt, ohne dass eine Er-

setzung stattfindet. Dahin gehört die Umwandlung des Oels des ölbildenden Gases, des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs in Vinylchlorür, des Naphtylchlorür-Chlorwasserstoffs in Naphtylchlorür.

Schmelzendes Kalihydrat oder eine geglühte Mischung von Kalihydrat (oder Natronhydrat) mit Kalk bewirkt bei vielen organischen Verbindungen, wenn sie damit in höherer Temperatur in Berührung kommen, eine Oxydation auf Kosten des Hydratwassers des Kalihydrats unter Entbindung von Wasserstoffgas. Alle Alkohole werden auf diese Weise in die zugehörigen Säuren verwandelt, dieselben, welche die gewöhnlichen Oxydationsmittel daraus erzeugen. Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure Schleimsäure u. a. zerfallen dadurch ebenfalls unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasserstoffentwickelung in Gemenge von Essigsäure und Oxalsäure. In noch höherer Temperatur erleiden diese durch schmelzendes Kalihydrat eine weiter gehende Veränderung, indem sie sich in Kohlensäure und Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe zerlegen. Wir sind auf diese Weise leicht im Stande, viele organische Säuren in Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure zu verwandeln, nach Analogie der Zersetzung der Essigsäure in Kohlensäure und Grubengas:

$$HO.(C_2H_3)\frown C_2O_3 + 2(KO.HO) = 2(KO.CO_2) + (C_2H_3)H + 2HO.$$

Stickstoffhaltige Verbindungen mit Ausnahme derjenigen, welche Untersalpetersäure enthalten, werden durch Erhitzen mit schmelzendem Kalihydrat oder Natronkalk) in der Weise zersetzt, dass sämmtlicher Stickstoff sich des hier im *status nascens* befindlichen Wasserstoffs bemächtigt und damit Ammoniak erzeugt. Hierauf beruht die Methode der Stickstoffbestimmung von Will und Varrentrapp.

## Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Ammoniak.

Ausser der einfachen directen Verbindung mit den Hydraten organischer Säuren zu Ammoniumoxydsalzen binden manche organische Stoffe auch das Ammoniak unter gleichzeitiger Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, ohne damit gerade Ammoniaksalze zu liefern. So vereinigt sich z. B. das Orcin mit Ammoniak und Sauerstoff zu dem schön gefärbten stickstoffhaltigen Orceïn. Es ist jedoch unbekannt, in welcher Form der Stickstoff in diesen und ähnlichen Fällen in die Verbindungen eintritt. Die Verwandlungen, welche die bekannteren und einfach constituirten organischen Verbindungen durch das Ammoniak erleiden, oder vielmehr diejenigen, welche das Ammoniak durch jene erfährt, bestehen meist aus einem einfachen Substitutionsprocess in der Art, dass ein oder mehrere Wasserstoffatome des Ammoniaks gegen andere organische Radicale vertauscht werden. Dies gilt namentlich von den Jodüren und Bromüren der Aetherradicale, z. B. Jodäthyl, welches mit Ammoniak sich in jodwasserstoffsaures Aethylamin verwandelt.

Die organischen Oxychloride, mit Ammoniakgas in Berührung, ver-

wandeln sich, gleichfalls unter Bildung von Chlorwasserstoff, meist leicht in die entsprechenden Amide, so das Benzoxylchlorid in Benzamid, das Acetoxylchlorid in Acetamid u. s. w. Ganz ähnlich verhalten sich die wasserfreien Säuren, mit dem Unterschiede, dass hierbei neben den Amiden Wasser entsteht. Viele dieser Amide bilden sich ferner aus den Säuren der zusammengesetzten Aetherarten, wenn diese mit Ammoniak versetzt werden. Oxaläther, mit wässerigem Ammoniak geschüttelt, scheidet Oxamid in reichlicher Menge aus unter Freiwerden von Alkohol. Ammoniakgas, mit Oxaläther in Berührung gebracht, erzeugt Oxamethan, (oxaminsaures Aethyloxyd).

## Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Phosphorsuperchlorid und Phosphoroxychlorid.

Die grosse Neigung des Phosphorsuperchlorids, 2 At. Chlor abzugeben, besonders wenn es dafür 2 At. Sauerstoff aufnehmen kann, gewährt uns ein einfaches Mittel, sauerstoffhaltige organische Verbindungen in Chloride oder Oxychloride zu verwandeln. Die Benzoësäure z. B., mit 1 Aeq. Phosphorsuperchlorid zusammengebracht, zerlegt sich damit in das sauerstoffhaltige Chlorbenzoyl, Chlorwasserstoffsäure und Phosphoroxychlorid:

$$HO \,.\, (C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3 + P\,Cl_5 = (C_{12}\,H_5)^\frown C_2\,O_2, Cl + H\,Cl + P\,O_2\,Cl_3.$$

Auf gleiche Weise verhalten sich, so weit man aus bekannten Thatsachen schliessen darf, alle organischen Säuren, welche ausserhalb des Radicals im wasserfreien Zustande 3 At. Sauerstoff enthalten. Ausserdem ist eine analoge Zersetzung noch bei vielen anderen Säuren beobachtet.

Dieselbe Wirkung, welche das Phosphorsuperchlorid auf die Säurehydrate hervorbringt, übt das Phosphoroxychlorid auf die neutralen wasserfreien Salze der nämlichen Säuren aus, wenn man 1 Aeq. des ersteren mit 3 Aeq. der letzteren mischt und gelinde erwärmt. Hierbei entsteht Phosphorsäure, welche mit der Basis der Salze als dreibasisch phosphorsaures Salz in Verbindung bleibt. Die Umwandlung z. B. des benzoësauren Natrons durch Phosphoroxychlorid geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$3\,[Na\,O\,.\,(C_{12}\,H_5)^\frown C_2, O_3] + P\,O_2\,Cl_3 = 3\,[(C_{12}\,H_5)^\frown C_2\,O_2, Cl] \\ + 3\,Na\,O\,.\,P\,O_5.$$

Im ähnlichen Sinne erfolgen die analogen Zersetzungen der Salze anderer Säuren.

Das Phosphoroxychlorid ermöglicht gleichfalls die Darstellung der früher hypothetisch angenommenen wasserfreien Säuren. Wasserfreie Essigsäure, Buttersäure, Benzoësäure und viele andere bilden sich leicht durch Einwirkung von 1 Aeq. Phosphoroxychlorid auf 6 Aeq. eines der betreffenden Salze, nämlich der doppelten Menge von letzteren, welche erforderlich ist, um das entsprechende Oxychlorid zu erzeugen. Die Ent-

stehung der wasserfreien Säuren beruht hierbei auf einem zweiten Zersetzungsprocess, welcher zwischen gleichen Aequivalentgewichten, z. B. des Benzoylchlorids und benzoësauren Natrons erfolgt, die sich in 1 Atom Chlornatrium und 2 Atome wasserfreie Benzoësäure umwandeln. Das Phosphoroxychlorid ist hierdurch eins der wichtigsten chemischen Agentien geworden und verspricht auch künftig noch wesentliche Dienste zu leisten.

## Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Elektrolyse.

Da die wenigsten flüssigen organischen Verbindungen Leiter für den galvanischen Strom sind, so müssen sich die Untersuchungen der elektrolytischen Vorgänge meist auf die wässrigen Lösungen der organischen Salze beschränken. Dieselben bestehen, da hierbei stets Wasserzersetzung stattfindet, theils in einem Oxydationsprocess am + Pol, theils in einem Reductionsprocess am — Pol.

Der elektrolysirte Sauerstoff gehört zu den kräftigsten Oxydationsmitteln und bewirkt daher, so weit man aus den wenigen bis jetzt vorliegenden Erfahrungen einen allgemeinen Schluss ziehen darf, selbst bei solchen organischen Substanzen, die sonst den oxydirenden Einflüssen anderer Agentien hartnäckig widerstehen, eine Zersetzung. Die Essigsäure, welche bei der Elektrolyse einer concentrirten Lösung des essigsauren Kalis in Wasser, mit dem Sauerstoff zugleich am + Pol frei wird, wird durch letzteren oxydirt, und zwar so, dass sie damit in Kohlensäure und Methylgas zerfällt:

$$(C_2 H_3)^\frown C_2, O_3 + O = C_2 H_3 + 2 C O_2.$$

Aehnlich verhält sich die Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure und wahrscheinlich alle Glieder der Reihe der fetten Säuren, die uns auf diese Weise das Material werden zur Darstellung der Aetherradicale, welche in jenem als Paarlinge von $C_2$ präexistirend anzunehmen sind.

Auffallender Weise widersteht die Benzoësäure, wenn sie unter denselben Verhältnissen dem Angriff des elektrolysirten Sauerstoffs dargeboten wird, demselben hartnäckig, selbst wenn der galvanische Strom durch 20 Elemente einer kräftig wirkenden Zink-Kohlenkette erzeugt wird.

In einer concentrirten Lösung von bernsteinsaurem Kali erfährt die Bernsteinsäure am + Pol eine Oxydation, in Folge deren sie in Kohlensäure und Methyloxyd zerfällt.

Von den reducirenden Wirkungen des galvanischen Stroms, oder vielmehr des am — Pol auftretenden Wasserstoffs sind bis jetzt nur wenige bekannt. Die vorliegenden Beobachtungen erstrecken sich auf die Metamorphosen der Trichloressigsäure und der Trichlormethyldithionsäure, die ähnlich wie durch den aus Kaliumamalgam erzeugten Wasser-

stoff im *status nascens* am — Pol entchlort werden, nämlich unter Salzsäurebildung in Essigsäure und Methyldithionsäure übergehen.

## Verwandlungen der organischen Verbindungen durch Gährung.

Ausser den gewöhnlichen Zersetzungserscheinungen, wobei die einander zerlegenden Körper ihre Bestandtheile zu gleichen Aequivalenten austauschen, beobachten wir in der organischen Chemie häufig auch solche, die durch blosse Berührung einer chemischen Verbindung mit einer in Zersetzung begriffenen Substanz eingeleitet werden, ohne dass dabei die letztere von jener irgend einen Bestandtheil aufnimmt, noch an dieselbe abgiebt. Diese Wirkungsweise ist derjenigen zu vergleichen, welche Mangansuperoxyd auf Wasserstoffsuperoxyd ausübt, und stimmt auch darin mit der letzteren überein, dass es von den in Zersetzung befindlichen Stoffen meist nur einer verhältnissmässig äusserst geringen Quantität bedarf, um auf grosse Massen anderer, damit in Contact gelangender Substanzen die Zersetzung in der Art zu übertragen, dass die näheren Bestandtheile derselben sich anders zu neuen Verbindungen gruppiren. Man hat diese Processe mit dem Namen Gährung belegt und die die Gährung einleitenden Körper Fermente genannt.

In den Organen der Thier- und Pflanzenwelt findet sich eine grosse Anzahl stickstoffhaltiger chemischer Verbindungen, in denen die constituirenden Bestandtheile mit sehr schwachen Verwandtschaftskräften vereinigt sind, und die man, obgleich ihre Zusammensetzung noch ziemlich im Dunkeln liegt, wegen der mehrfachen nahen Beziehungen, in denen sie zu einander wie namentlich auch zu den Hauptbestandtheilen des Blutes zu stehen scheinen, mit einem Collectivnamen, nämlich Blutbilder (früher Proteïnkörper), zusammengefasst hat. Dahin gehören das Albumin, Fibrin, Caseïn, Legumin und andere. Dieselben zeichnen sich durch eine ungemein leichte Zersetzbarkeit aus, so dass, wenn sie, den Organen entnommen, mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung gelangen, alsbald eine Oxydation (Verwesung) und dann eine rasch weiter fortschreitende Auflösung derselben erfolgt, die, einmal eingeleitet, des Sauerstoffs ferner nicht mehr bedarf, um zu Ende zu gelangen. Sie bilden in jenem Stadium, wo sie selbst sich in Zersetzung befinden, die Fermente, d. h. sie haben alsdann die Fähigkeit, in anderen, für sich weniger leicht zersetzbaren chemischen Verbindungen, wenn sie damit in Berührung kommen, gleichfalls eine Störung des Gleichgewichtes der ihre näheren Bestandtheile zusammenhaltenden Kräfte zu veranlassen. Da die Quantität der Fermente, welche ihre eigene Zersetzung auf andere Körper übertragen, im Verhältniss zu diesen und überhaupt zum Effect, meist nur verschwindend klein ist, und es daher nur des Contacts der gährungsfähigen Substanzen mit den Fermenten zu bedürfen scheint, um

jene zu zerstören, so hat man letztere auch wohl Contactsubstanzen genannt.

Zu den bekannteren Contactsubstanzen gehören:

1) Diastase, eine in der gekeimten Gerste enthaltene stickstoffhaltige Substanz, welche die Eigenschaft besitzt, Stärkemehl in Dextrin und Traubenzucker zu verwandeln.

2) Synaptase, in den Mandeln enthalten. Sie bewirkt die Zerlegung des Amygdalins in Bittermandelöl, Ameisensäure, Blausäure und Zucker, ferner die Verwandlung des Salicins in Zucker und Saligenin.

3) Myrosin, im Senf enthalten, erzeugt im Contact mit der Myronsäure das Senföl.

4) Hefe, welche sich bei Zutritt der Luft aus einer Zuckerlösung abscheidet, der vorher Eiweiss oder ähnliche stickstoffhaltige Körper beigemischt waren. Sie veranlasst die Zersetzung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure, verwandelt die Gerbsäure in Gallussäure, die Aepfelsäure in Bernsteinsäure, Essigsäure und Kohlensäure u. s. w.

5) Käsestoff, einer Lösung von Rohr- oder Milchzucker beigemengt, disponirt dieselben, sich zu Milchsäure umzusetzen. Derselbe bewirkt später wiederum die Zerlegung der Milchsäure in Buttersäure, Kohlensäure und Wasserstoff.

Es ist im höchsten Grade bemerkenswerth, dass ein und dieselbe Substanz durch verschiedene Fermente nicht selten verschiedene Zersetzungen erleidet. Am deutlichsten spricht sich dies in den Metamorphosen des Zuckers aus, welcher in Berührung mit Hefe in Alkohol und Kohlensäure zerfällt, durch Caseïn hingegen in Milchsäure umgewandelt wird.

Nothwendige Bedingungen zur Einleitung und Vollendung der Gährungsprocesse sind ausserdem die Gegenwart von Wasser und eine mässige Wärme. Zutritt der atmosphärischen Luft ist meist nicht nothwendig erforderlich. Häufig sind die Gährungen von Gasentwicklungen (gewöhnlich Kohlensäure und Wasserstoff) begleitet.

Man pflegt die verschiedenen Gährungsprocesse nach den chemischen Verbindungen, welche dabei als Hauptproducte gebildet werden, mit verschiedenen Namen zu belegen, und demnach die Alkohol- oder geistige Gährung, die Bittermandelöl-, Zucker-, Milchsäure-, Buttersäure-, Bernsteinsäure-, Gallussäure- u. s. w. Gährung zu unterscheiden.

Die mit dem Namen Essiggährung belegte Verwandlung des Alkohols in Essigsäure ist viel mehr ein Verwesungs- (Oxydations-) Process zu nennen, als ein Gährungsprocess. Denn wenngleich spirituöse Flüssigkeiten nur unter der Mitwirkung von Contactsubstanzen Essigsäure liefern, so ist doch dazu der freie Sauerstoff der Luft ein nicht minder nothwendiges Erforderniss.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass in den Organen des lebenden Thier- und Pflanzenkörpers unendlich mannigfaltige Gährungsprocesse vor sich gehen und dass durch sie die grosse Zahl von verschiedenen Stoffen sich erzeugt, die wir in jenen vorfinden, zu deren Bildung Stärke, Zucker

und verwandte Körper vielleicht das einzige ursprüngliche Material liefern. Die Fermente selbst sowie die Art und den Ort ihrer Thätigkeit nachzuweisen, ist eins der Hauptprobleme, welche die chemische Physiologie in Zukunft noch zu lösen hat. — Manche Gährungsprocesse der Art lassen sich willkürlich hervorbringen; dahin gehört namentlich die merkwürdige Veränderung, welche das im Körper circulirende Blut erleidet, wenn in Verwesung begriffene Substanzen, z. B. Eiter, die Flüssigkeiten des faulenden Fleisches, das sogenannte Blatterngift, u. a. in geringer Menge mit demselben zugleich in Circulation gelangen.

Die Gährung gährungsfähiger Stoffe kann auf verschiedene Weise verhindert und selbst dann, wenn sie schon begonnen hat, unterbrochen werden: durch Austrocknen derselben, durch Siedhitze oder Abkühlung bis 0° und durch Zusatz von Wasser entziehenden oder sonst chemisch wirkenden Substanzen, z. B. von starkem Alkohol, Kochsalz und anderen Salzen, namentlich auch von Kreosot, dessen Gegenwart im Rauch die geräucherten Substanzen lange Zeit vor Gährung schützt.

Ueber die Wirkungsweise der Fermente und die eigentliche Ursache der Veränderung, welche dieselben auf gährungsfähige Stoffe übertragen, sind mehrere Hypothesen aufgestellt. Manche, und namentlich die Physiologen, sind der Ansicht, dass die Gährung Folge einer Pilzbildung sei, welche, in dem Ferment begonnen, durch die gährungsfähigen Verbindungen unterhalten und genährt wird. Obgleich in einigen Fällen, namentlich bei der Weingährung, die Anwesenheit und die Vermehrung der mikroskopischen Gährungspilze mit dem Gährungsprocess in einem bestimmten Zusammenhange stehen, so ist es doch immer noch zweifelhaft, ob dieselben Ursache oder Folge der Gährung sind. Ausserdem ist die Gegenwart derselben bei einzelnen Gährungen, z. B. bei der Bittermandelölgährung, noch nicht nachgewiesen.

Nach Liebig bewirken die Fermente, in Zersetzung begriffene Substanzen, bei den gährungsfähigen Stoffen eine Störung im Gleichgewicht der die näheren Bestandtheile zusammenhaltenden Kräfte. Die Bewegung, in der sich die Atome der Fermente befinden, überträgt sich auf die Elementaratome des damit in Berührung kommenden Körpers. Um mit dieser Hypothese die Thatsache zu erklären, dass ein und dieselbe Substanz durch verschiedene Fermente verschiedene Gährungsproducte liefert, müsste man annehmen, dass die Intensität oder die Richtung der Bewegung, welche den Molekülen der gährenden Substanz von den Fermenten mitgetheilt wird, die Art und Weise bedingt, wie sich dieselben zu neuen Verbindungen gruppiren.

Mitscherlich und Berzelius nehmen eine besondere Kraft, die sogenannte katalytische Kraft, an, welche eben so bei der Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds wie bei den Wirkungen der Fermente thätig sei. Damit ist zwar keine Erklärung gegeben, allein ausgesprochen, dass der blosse Contact einer Substanz mit einer anderen, ohne die Mitwirkung gewöhnlicher chemischer Affinitäten, genüge, um chemische Zer-

setzungen zu bewirken, ähnlich denen, die wir bei dem Contact zweier heterogener Metalle in verdünnten Säuren beobachten.

## Verwandlungen der organischen Verbindungen durch trockne Destillation.

Wenn wir die organischen Verbindungen bis zu dem Punkte erhitzen, wo die Affinitäten ihrer entfernteren, elementaren Bestandtheile die ihrer näheren Bestandtheile überwiegen, so erfolgen Zersetzungen, aus deren Verlauf häufig wichtige Rückschlüsse auf die Form, in welcher die einzelnen Atomgruppen darin enthalten sind, gemacht werden können. Der durch sehr hohe Temperaturen erfolgenden totalen Zerstörung, dem sogenannten Verkohlungsprocess, gehen meist andere Metamorphosen vorauf, die, wenn die Temperatur nicht höher steigt, als gerade bis zu dem Punkte, wo Zersetzung beginnt, meist nur wenige und solche organische Producte liefern, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu der anfänglichen Verbindung noch in sehr naher Beziehung stehen. Ein Beispiel möge dies erläutern.

Die Salicylsäure, wenn wir sie einige Grade über ihren Kochpunkt erhitzen, zerfällt geradeauf in 2 At. Kohlensäure und Phenyloxydhydrat. Obgleich man daraus zwar nicht sogleich schliessen darf, dass Kohlensäure und Phenyloxydhydrat als solche in der Salicylsäure präexistiren, so lässt sich doch aus jener Metamorphose folgern, dass die beiden Kohlenstoffatome, welche sich in Form von Kohlensäure ausscheiden, in jener Säure in anderer Verbindungsweise enthalten sind, als die übrigen zwölf Kohlenstoffatome, welche in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff als Phenyloxydhydrat frei werden; und es ist daher jene Beobachtung sehr geeignet, zur Beurtheilung einer Ansicht über die chemische Constitution der Salicylsäure zu dienen.

Der Salicylsäure analog verhalten sich viele andere organische Säuren beim Erhitzen, so die Gallussäure, die unter Verlust von 2 Atom Kohlensäure die Pyrogallussäure liefert, die Aconitsäure, welche in Kohlensäure und Itakonsäure zerfällt. Sehr häufig tritt neben Kohlensäure auch Wasser als Zersetzungsproduct auf, z. B. bei der trocknen Destillation der Weinsäure, Aepfelsäure, Citronsäure u. a.

Ausserdem lässt sich in sehr vielen Fällen aus den constanten Producten der trocknen Destillation bekannter Verbindungen die Gegenwart derselben meist leicht nachweisen.

Die Glieder der Reihe der fetten Säuren, sowie die Benzoësäure, Salicylsäure und deren Homologe erfahren eine sehr einfache Zerlegung, wenn sie, gemengt mit Kali- oder Kalkhydrat (am besten Natron-Kalk), erhitzt werden. Die Alkalien unterstützen hierbei die Zersetzung durch ihre Verwandtschaft zur Kohlensäure, während zugleich die Elemente ihres Hydratwassers in die neuen Producte übergehen. Diejenigen Säuren, welche im wasserfreien Zustande drei Atome Sauerstoff enthalten,

liefern hierbei stets Kohlenwasserstoffe, und zwar solche, die sich dem Grubengas im Allgemeinen analog verhalten. Diese Zersetzung lässt sich durch folgende allgemeine Gleichung ausdrücken:

$$KO.(C_xH_y)^{\frown}C_2,O_3 + KO.HO = (C_xH_y)H + 2(KO.CO_2).$$

Die der Salicylsäure homologe Anisylsäure, welche, wie jene, im wasserfreien Zustande fünf Sauerstoffatome enthält, giebt als Destillationsproduct Anisol, eine zwei Atome Sauerstoff enthaltende Verbindung, welche sich einem Kohlenwasserstoff sehr ähnlich verhält.

Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten vieler organischer Ammoniaksalze in höherer Temperatur. Unter Bildung und Freiwerden von zwei Atomen Wasser gehen daraus die organischen Amide, bei Ausgabe von vier Wasseratomen die Nitrile hervor. Saure Ammoniaksalze geben häufig unter denselben Verhältnissen mit Verlust von zwei Atomen Wasser zur Entstehung der Amidsäuren Veranlassung.

Im Widerspruch mit der gewöhnlichen Vorstellung, dass die organischen Körper in Folge ihrer Zersetzungen durch Wärme in kohlenstoffärmere Verbindungen zerfallen, beobachtet man häufig und besonders da, wo eine Substanz, die sich schon bei verhältnissmässig niederer Temperatur zersetzt, hohen Hitzgraden ausgesetzt wird, dass dadurch Verbindungen erzeugt werden, deren Atom kohlenstoffreicher ist als das der zerlegten Substanz. Aus dem ölbildenden Gas, $C_4H_4$, z. B., wenn man es durch eine stark glühende Röhre treibt, entsteht nicht bloss Kohlenstoff und freier Wasserstoff, wie man vermuthen sollte, sondern gleichzeitig auch Benzol, $C_{12}H_6$, Naphtalin, $C_{20}H_8$, und andere Kohlenwasserstoffe, nämlich vorzugsweise solche Verbindungen, die selbst bei sehr hohen Hitzgraden unzersetzt flüchtig sind. Dieselben Körper gehen auch aus Essigsäure und anderen flüchtigen Substanzen hervor, wenn sie in Dampfform durch glühende Röhren getrieben werden.

Die frühere Annahme, dass beim Erhitzen solcher stickstoffhaltigen Substanzen, die den Stickstoff nicht schon in Form von Ammoniak oder Amid enthalten, derselbe stets als Stickgas oder Ammoniak (kohlensaures Ammoniak) entweiche, erleidet ebenfalls häufige Ausnahmen, da, wie man gegenwärtig weiss, die Destillationsproducte derselben häufig grosse Mengen stickstoffhaltiger organischer Basen, z. B. Anilin, Methylamin, enthalten (Theeröl, Thieröl u. a.).

## Eintheilung der organischen Verbindungen

Eine wissenschaftliche Eintheilung der organischen Verbindungen nach Art der unorganischen ist erst dann möglich, wenn wir eine genaue Kenntniss ihrer näheren Bestandtheile und der Art und Weise, wie diese mit einander verbunden sind, besitzen. Obgleich wir gegenwärtig von diesem Ziele noch weit entfernt sind, so gestattet doch die bisherige Erfahrung über die chemische Constitution einer nicht geringen Anzahl sehr

wichtiger organischer Körper, diese wenigstens in systematischer Reihenfolge zu behandeln. Von der grossen Zahl noch nicht genau gekannter Verbindungen steht zu erwarten, dass sie sich künftig jenen leicht werden anreihen lassen, und es wird daher in dem Maasse, als unsere Kenntnisse von der rationellen Zusammensetzung derselben zunehmen, das systematische Lehrgebäude der organischen Chemie allmälig sich erweiteren.

Hinsichtlich der Reihenfolge, in welcher die organischen Verbindungen in einem Lehrbuch der organischen Chemie abzuhandeln sind, lassen sich zwei verschiedene, einander entgegengesetzte Principe befolgen. Da die organische Natur fast ausschliesslich das Material zur Gewinnung der einzelnen chemischen Verbindungen liefert, Stärke, Zucker, Gummi u. s. w., so könnte es angemessen erscheinen, diese und ähnliche Substanzen, als die Quellen, aus denen die organische Chemie schöpft, an die Spitze zu stellen und darauf die Beschreibung der künstlich daraus gewonnenen Verbindungen folgen zu lassen. Eine solche Anordnung würde für ein Lehrbuch der physiologischen Chemie passend sein, aber abgesehen davon, dass sie ohne grosse Inconsequenzen überhaupt schwierig durchzuführen ist, den Anforderungen, welche man an ein Lehrbuch der organischen Chemie stellen muss, keineswegs entsprechen. Letzteres hat die Aufgabe, den Lernenden in die Wisseschaft einzuführen, und muss daher, wie dies von Lehrbüchern der verschiedenen Disciplinen überhaupt zu fordern ist, mit dem Einfachsten beginnen. Dass das allmälige Fortschreiten von diesem zu complicirteren Verhältnissen nicht immer ohne Anticipirung des Gegenstandes geschehen kann, liegt in der Natur des Stoffes, und ist hier ebenso wenig wie in einem Lehrbuch der unorganischen Chemie zu vermeiden.

Jenen Anforderungen wird, wie mir scheint, am besten dadurch genügt, dass man mit der Beschreibung der sogenannten Aetherradicale, den Homologen und Analogen des Wasserstoffs, beginnt, und jedem einzelnen, mag dasselbe im freiem Zustande bekannt oder noch hypothetischer Natur sein, die einfachen Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, den Haloiden, sowie mit Wasserstoff und Untersalpetersäure folgen lässt. An diese Körperclasse reiht sich am einfachsten diejenige, welche jene und ähnliche Radicale in gepaarter Verbindung mit Kohlenstoff ($C_2$) als neue gepaarte Radicale enthält, nämlich die Aldehyde, die fetten Säuren, die Benzoësäure, Acrylsäure und deren Homologe u. s. w.

Die Oxalsäure und deren Homologe, sowie die stickstofffreien Pflanzensäuren: Aepfelsäure, Weinsäure, Citronsäure, Milchsäure u. s. w., über deren chemische Constitution wir bis jetzt noch keine klare Vorstellungen haben, scheinen mir am zweckmässigsten jener Gruppe angereiht zu werden.

Diesen werden die Verbindungen der gepaarten Schwefel- (Selen- und Tellur-) Radicale, Methyldithionsäure, Naphtyldithionsäure u. s. w. folgen, dann die der gepaarten Stickstoff- (organische Ammoniakbasen) Phosphor-, Arsen- und Antimon-Radicale, und zuletzt diejenigen,

welche die Aetherradicale mit den eigentlichen Metallen in gepaarter Verbindung enthalten, Stannäthyl, Bismäthyl u. s. w.

Um die grosse Zahl der übrigen organischen Verbindungen von meist complicirter Zusammensetzung, deren chemische Natur uns noch so unbekannt ist, dass wir über ihre Constitution nicht einmal eine Vermuthung auszusprechen im Stande sind, wenigstens nach ihren allgemeinen äusseren Eigenschaften in einigem Zusammenhange abzuhandeln, kann man nicht umhin, die bisherige ganz unwissenschaftliche Eintheilung derselben in: indifferente Pflanzenstoffe, Farbstoffe, ätherische Oele, Harze, eiweissartige Stoffe, Gallenstoffe etc. beizubehalten. In dem Maasse als künftige Forschungen über die näheren Bestandtheile jener Körper und die Verbindungsweise derselben Licht verbreiten, wird obige Eintheilung aus den Lehrbüchern der Chemie mehr und mehr verschwinden. Schon jetzt sind viele Stoffe, die man noch vor kurzer Zeit unter der allgemeinen Rubrik „Aetherische Oele" abzuhandeln pflegte, Bittermandelöl, salicylige Säure, Gaulteriaöl u. s. w., derselben entrückt, da man theils ihre chemische Constitution, theils ihre nahen Beziehungen zu anderen bekannten Verbindungen erkannt hat.

Wenn im Nachfolgenden bei der Ordnung des Stoffes hier und da von der Reihenfolge abgewichen ist, welche als die einfachste und natürlichste erscheinen möchte, so ist dies meist aus Rücksicht auf die Bedürfnisse des Lernenden geschehen. Ich habe aus diesem Grunde den Methylverbindungen die des Aethyls voranstellen zu müssen geglaubt, da wir von letzteren viel umfassendere und gründlichere Kenntnisse besitzen, und sie deshalb am geeignetsten sind, alle anderen analogen Verbindungen gleichsam zu repräsentiren.

# Specieller Theil der organischen Chemie.

## I. Die Aetherradicale und ihre Verbindungen.

Mit dem Namen Aetherradicale pflegt man die grosse Zahl theils im freien Zustande bekannter, theils noch hypothetischer Kohlenwasserstoffe zu belegen, welche mit Sauerstoff, Schwefel und den Haloiden ähnliche Verbindungen eingehen, wie der Wasserstoff, Verbindungen, welche meist einen ätherartigen Geruch verbreiten. Obgleich dieselben hinsichtlich ihrer physikalischen sowohl wie ihrer chemischen Eigenschaften von den correspondirenden Wasserstoffverbindungen oft beträchtlich abweichen, so stehen ihnen diese jedenfalls doch viel näher, als denen der Metalle, welchen der Wasserstoff in der unorganischen Chemie gleichwohl an die Seite gestellt zu werden pflegt.

Die Aetherradicale verdienen auch besonders deshalb als die Analoga des Wasserstoffs bezeichnet zu werden, weil ihre Verbindungen in Gasform dieselben Condensationsverhältnisse zeigen, wie die entsprechenden Wasserstoffverbindungen.

Die Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel und Chlor, Jod etc. sind meist indifferente, theils gasförmige, grösstentheils flüssige, im Wasser wenig lösliche, flüchtige Körper, welche sich im Allgemeinen viel schwieriger in ihre näheren Bestandtheile zerlegen lassen, als das Wasser, die Chlorwasserstoffsäure u. s. w., und auch den Austausch derselben gegen andere Elemente durch doppelte Zersetzung nicht so leicht gestatten.

Wie die Metalloxyde vereinigen sich die Oxyde der Aetherradicale mit Wasser zu Oxydhydraten, welche man mit dem allgemeinen Namen der Alkohole zu bezeichnen pflegt und in denen das Wasser sowohl durch Säuren wie durch Basen ersetzt werden kann. Im ersteren Falle entstehen die sogenannten zusammengesetzten Aether, salzartige Verbindungen, in denen die Oxyde der Aetherradicale die Rolle der Basis spielen (essigsaures Aethyloxyd); im anderen Falle ebenfalls Salze, worin die-

selben sich wie Säuren verhalten (Aethyloxyd-Kali). Auch verbinden sich die Oxyde der verschiedenen Aetherradicale unter einander zu indifferenten, gleichfalls salzartigen Körpern, die mit den Verbindungen der Metalloxyde unter sich (z. B. dem Bleioxyd-Kali) zu vergleichen sind. Doch entstehen weder diese, noch die Alkohole, direct durch Zusammenbringen ihrer näheren Bestandtheile, sondern nur durch doppelte Zersetzung unter Umständen, wo dieselben im *status nascens* zusammentreffen.

Von den Aetherradicalen sind bis jetzt verhältnissmässig erst wenige im freien Zustande gekannt. Ihre Abscheidung wird weniger durch starke Affinitäten, die zu überwinden wären, erschwert, als sie meist an der leichten Zersetzbarkeit derselben scheitert. Diejenigen, welche isolirt sind, besitzen eben so wenig, wie der freie Wasserstoff, hervorragende Verwandtschaft zu anderen Elementen. Sauerstoff und Chlor, mit denen sich der Wasserstoff, aber erst unter dem gleichzeitigen Einfluss anderer Agentien: Licht, Wärme und Electricität, vereinigt, wirken unter denselben Bedingungen auch auf die Aetherradicale ein. Doch entstehen hierbei nicht die dem Wasser und Chlorwasserstoff entsprechenden Oxyde und Chlorüre derselben, sondern neben anderen Zersetzungsproducten Wasser und Chlorwasserstoff selbst, da die stärkeren Verwandtschaftskräfte des Sauerstoffs und Chlors zu den einfachen Bestandtheilen der Aetherradicale unter jenen Verhältnissen die zu dem ganzen Atomcomplex überwiegen.

Von den Aetherradicalen haben wir zunächst die Analoga des Wasserstoffs, nämlich diejenigen, welche wir uns durch Verschmelzung von $(C_2H_2)_n$ mit H (s. S. 19) entstanden denken können (Methyl, Aethyl etc.), und dann die übrigen Analoga desselben zu betrachten, deren Zusammensetzung sich durch die allgemeine Formel $C_xH_y$ ausdrücken lässt, worin x stets eine gerade, y eine ungerade Zahl vorstellt. Dahin gehören das Vinyl, Phenyl, Naphtyl u. a.

Aus oben (S. 88) angeführtem Grunde soll statt des dem Wasserstoff hinsichtlich seiner Zusammensetzung am nächsten stehenden Methyls das Aethyl und seine einfacheren Verbindungen hier zunächst behandelt werden.

## Aethyl.

Zusammensetzung: $C_4H_5$. Von Frankland entdeckt. — Das Aethyl ist ein farbloses, schwach ätherartig riechendes Gas, welches bei einer Temperatur von + 3° C. durch einen Druck von 2½ Atmosphären sich in eine farblose, durchsichtige, leicht bewegliche Flüssigkeit verwandelt, deren Siedepunkt ohngefähr bei — 23° C. liegt. Es ist im Wasser unlöslich, im Alkohol leicht löslich. 1 Vol. absoluter Alkohol absorbirt bei 14° C. und 745$^{mm}$ Druck 18 Volumina desselben. Wasser scheidet es aus dieser Lösung wieder aus. Einige Tropfen Wasser, der-

selben hinzugesetzt, bewirken anfangs eine milchige Trübung, worauf alsbald das aufgelöste Gas anfängt in Blasen zu entweichen.

Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 2,005 (2,046 Frankland). Er enthält demnach 2 Vol. Kohlendampf und 5 Vol. Wasserstoff zu 1 Vol. Aethylgas condensirt:

| | |
|---|---|
| 2 Vol. Kohlendampf . . . . | 1,660 |
| 5 Vol. Wasserstoff . . . . | 0,345 |
| 1 Vol. Aethylgas . . . . . | 2,005. |

Das Aethyl entsteht durch Einwirkung des Sonnenlichtes, oder von Zink bei erhöhter Temperatur, auf Aethyljodür (s. d.). Das Aethyljodür, $(C_4H_5)J$, ist eine farblose ätherartige Flüssigkeit, welche sich am Lichte bräunt in Folge der Abscheidung von Jod. Diese Zersetzung erfolgt besonders rasch, wenn das Aethyljodür von den directen Sonnenstrahlen getroffen wird. Sie wird aber alsbald in demselben Maasse schwächer, als sich die Flüssigkeit mit freiem Jod sättigt. Wenn jedoch gleichzeitig ein Körper vorhanden ist, welcher, ohne auf das Aethyljodür selbst einzuwirken, das freiwerdende Jod bindet, so geht jene Zersetzung ohne Unterbrechung und bis zu Ende gleichmässig von Statten. Dies wird am einfachsten dadurch erreicht, dass man einige Tropfen Aethyljodür mittelst einer Pipette in einem mit Quecksilber gefüllten Ballon aufsteigen lässt, der in einem mit demselben Metalle gefüllten Gefässe umgekehrt ist, und darauf das Ganze dem Sonnenlichte aussetzt. Das Aethyl steigt in Gasblasen auf und verdrängt allmälig das Quecksilber, während das Jod sich mit diesem zu Jodquecksilber vereinigt. Das so erhaltene Gas ist indessen nicht reines Aethyl, sondern enthält immer eine nicht unbeträchtliche Menge, etwa 30 Procent, Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas beigemengt, welche durch partielle secundäre Zersetzung des Aethyls entstanden sind. Zwei Atome Aethyl enthalten nämlich dieselben Bestandtheile wie ein Atom Aethylwasserstoff *plus* ein Atom ölbildendes Gas:

$$\underbrace{2\,C_4H_5}_{\text{Aethyl}} = \underbrace{(C_4H_5)H}_{\text{Aethylwasserstoff}} + \underbrace{C_4H_4}_{\text{ölbildendes Gas.}}$$

Dieselbe Veränderung, welche Aethyljodür durch das Licht erleidet, bewirkt auch metallisches Zink, wenn beide in einem hermetisch verschlossenen Rohr einige Stunden lang einer Temperatur von 150° C. ausgesetzt werden. Hierbei entsteht ausser Jodzink festes Aethylzink und freies Aethyl, welches sich dabei wie im anderen Falle theilweise in Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas umsetzt. Frankland bedient sich einer starken, unten zugeschmolzenen Glasröhre, Fig. 1, von ohngefähr 1,3$^{mm}$ Dicke, 10$^{mm}$ Durchmesser und 12 Zoll Länge. Nachdem man fein granulirtes Zink durch das offene Ende eingebracht und die Röhre damit bis etwa zur Hälfte gefüllt hat, zieht man dieses Ende zur Dicke eines Strohhalms aus und lässt den unterhalb *b* liegenden Theil des ausgezogenen Stückes durch anhaltendes Daraufleiten der Flamme

einer Glasbläserlampe ohngefähr einen Zoll lang so stark zusammenfallen, bis derselbe zur Weite eines feinen Haarröhrchens verengt ist. (Dies erscheint deshalb nothwendig, damit das später in der Röhre stark comprimirte Gas beim Ausströmen nach dem Oeffnen der Spitze einen hinlänglichen Widerstand findet, um mit mässiger Geschwindigkeit zu entweichen.) Nachdem der oberhalb *b* befindliche ausgezogene Theil, wie die Figur zeigt, zweimal rechtwinklig gebogen ist, lässt man etwa 6 Gramme Aethyljodür durch die offene Spitze *a* in die Röhre einsaugen, verbindet alsdann dieses Ende mit einer Luftpumpe, evacuirt, bis das eingeschlossene Jodäthyl zu sieden beginnt, und schmilzt mit dem Löthrohr bei *b* ab. Die hermetisch verschlossene Röhre wird sodann zwei Stunden lang in einem Oelbade bei einer Temperatur von 150° C. erhalten. In Folge des starken Druckes, dem nach beendeter Einwirkung die eingeschlossenen Gase unterliegen, ist der grösste Theil des Aethyls zu einer Flüssigkeit condensirt, welche sich an der Stelle des zersetzten Aethyljodürs befindet und dem Volumen nach etwa die Hälfte von jenem beträgt. Beim Oeffnen der bei *b* zugeschmolzenen äussersten Spitze unter Wasser entweichen zuerst Aethylwasserstoff und ölbildendes Gas in raschem Strome. Nach einiger Zeit beginnt das flüssige Aethyl zu sieden, und wenn man annehmen kann, dass durch das entweichende Aethylgas jene anderen Gase völlig ausgetrieben sind, fängt man das ferner austretende Gas über Quecksilber auf.

Fig. 1.




Das so erhaltene Aethylgas beträgt bei Anwendung der obigen Verhältnisse gegen 100 Cubikcentimeter und ist fast völlig rein. Etwa beigemengte kleine Spuren von noch unzersetzt gebliebenem Jodäthyl können durch rauchende Schwefelsäure entfernt werden, welche das Aethyl unverändert lässt. Ebenso wenig übt concentrirte Salpetersäure und Chromsäure eine Einwirkung darauf aus.

Ueberhaupt ist das Aethyl ein ziemlich indifferenter Körper, dem freien Wasserstoffgas ähnlich. Es vereinigt sich bei gewöhnlicher Temperatur weder mit Sauerstoff, noch mit Jod und Schwefel, im Dunkeln auch mit Chlorgas nicht. Erst in höherer Temperatur bilden sich in Folge der grösseren Verwandtschaftskräfte jener Agentien zu den elementaren Bestandtheilen des Aethyls einfache Zersetzungsproducte desselben. Schwefel erzeugt dann Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Kohle; Sauerstoff, mit Aethylgas über erhitzten Platinschwamm geleitet, erzeugt daraus Wasser, Kohlensäure und wahrscheinlich Grubengas. Chlor verbindet sich damit im zerstreuten Lichte bei Anwendung gleicher Volumina unter bedeutender Volumverminderung zu einer farb-

losen Flüssigkeit, die jedoch nicht Chloräthyl ist. Auch Brom übt unter dem Einflusse des Sonnenlichtes und gelinder Wärme eine Einwirkung aus, deren Natur noch nicht genauer erforscht ist.

## Aethylverbindungen.

Da die verschiedenen Verbindungen des Aethyls fast ohne Ausnahme aus dem Alkohol entstehen, so wird es angemessen sein, mit der Beschreibung dieses Körpers zu beginnen.

### Aethyloxydhydrat.

Syn. Aethylalkohol, Weinalkohol oder Alkohol.

Da die Oxydhydrate aller dem Aethyl analogen Radicale in ihrem chemischen Charakter eine auffallende Aehnlichkeit zeigen, so pflegt man sie von der zuerst gekannten Verbindung dieser Art, dem Aethylalkohol, Alkohole zu nennen. Man unterscheidet Methylalkohol, Propylalkohol, Amylalkohol etc. Unter Alkohol ohne weitere nähere Bezeichnung verstehen wir stets den Aethylalkohol.

Zusammensetzung: $C_4H_5O \cdot HO$.

Der Alkohol ist eine wasserhelle, farblose, leicht bewegliche flüchtige Flüssigkeit von angenehmem Geruch und brennendem Geschmack, welche selbst durch die höchsten Kältegrade, die sich künstlich hervorbringen lassen, nicht hat zum Erstarren gebracht werden können. Er ist ein schlechter Leiter der Elektricität, siedet bei 78,4° C., und hat bei mittlerer Temperatur (+ 15° C.) ein specif. Gewicht von 0,7939, bei 0° C. von 0,8095. Seine specif. Wärme beträgt 0,615 (H. Kopp). Er ist mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar. Dabei findet gleichzeitig Wärmeentwickelung und Verdichtung Statt. Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 1,591 (1,613 Gay-Lussac). Ein Volumen Alkoholdampf enthält demnach:

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Kohlendampf . . . | 0,830 |
| 3 Vol. Wasserstoff . . . | 0,207 |
| $^1/_2$ Vol. Sauerstoff . . . . | 0,554 |
| 1 Vol. Alkoholgas . . . | 1,591; |

oder 1 Vol. Alkoholgas besteht aus $^1/_2$ Vol. Aethyloxydgas und $^1/_2$ Vol. Wassergas, ohne Condensation verbunden:

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Aethyloxydgas . . | 1,279 |
| $^1/_2$ Vol. Wassergas . . . . | 0,312 |
| 1 Vol. Alkoholgas . . . . | 1,591. |

Der Alkohol ist leicht entzündlich und verbrennt an der Luft mit schwach leuchtender, bläulicher Flamme, ohne zu russen. 1 Vol. Alkoholdampf erfordert zur vollständigen Verbrennung 3 Vol. Sauerstoffgas.

Der Alkohol findet sich in der organischen Natur nirgends fertig gebildet. Er hat bis jetzt nur auf einem Wege gewonnen werden kön-

nen, nämlich als Product der Zersetzung, welche Zucker in wässeriger Lösung durch Hefe erleidet. Er bildet sich neben Kohlensäure aus allen zuckerhaltigen Pflanzensäften, welche zugleich solche stickstoffhaltige Substanzen enthalten, die in Berührung mit der Luft durch beginnende Verwesung Hefe erzeugen. Der zuckerreiche Saft der Weintrauben, wenn er, aus diesen ausgepresst, bei mässiger Wärme an der Luft sich selbst überlassen wird, fängt an zu gähren; die Kohlensäure entweicht, und die Flüssigkeit wird in dem Maasse an Alkohol reicher, als sie an Süssigkeit abnimmt.

Der Zucker, $C_{12}H_{12}O_{12}$, enthält die Elemente von zwei Atomen Alkohol und vier Atomen Kohlensäure:

| | |
|---|---|
| 2 At. Alkohol . . . | $C_8 H_{12} O_4$ |
| 4 At. Kohlensäure . | $C_4 \quad O_8$ |
| 1 At. Zucker . . . | $C_{12} H_{12} O_{12}$, |

ohne jedoch als eine chemische Verbindung beider angesehen werden zu dürfen. (Es ist eine Verbindung von 2 At. Kohlensäure und 1 At. Alkohol bekannt, die Aetherkohlensäure, welche die Zusammensetzung des Zuckers, aber keineswegs die Eigenschaften desselben besitzt.) Alles, was wir über die Wirkungsweise der Hefe wissen oder folgern dürfen, ist, dass dieselbe eine Störung in dem chemischen Gleichgewicht der näheren Bestandtheile des Zuckers verursacht, in Folge deren nicht bloss eine einfache Trennung derselben, sondern auch eine andere Gruppirung der elementaren Bestandtheile zu Kohlensäure und Alkohol erfolgt.

Von den beiden Zuckerarten, dem gewöhnlichen Rohrzucker und dem weniger süssen, schwierig krystallisirenden Traubenzucker oder Stärkezucker, ist letzterer besonders geneigt, Alkoholgährung zu erleiden. Da derselbe leicht und in grosser Menge aus dem Stärkemehl zu gewinnen ist, welches die Eigenschaft hat, im Wasser gelöst bei einer Temperatur von 60° C. durch das in der gekeimten Gerste enthaltene Ferment, Diastase genannt, in Traubenzucker sich zu verwandeln, so bildet die Stärke fast überall das Hauptmaterial zur Bereitung des Alkohols.

Die Einzelheiten der Umwandlung der Stärke in Zucker, und die dabei zu erfüllenden Bedingungen, sowie die Details der Alkoholgährung und Abscheidung des Alkohols aus den gegohrenen Flüssigkeiten werden später bei der Stärke und dem Zucker ausführlicher erörtert werden. Es möge genügen, hier zu bemerken, dass der Alkohol aus jenen abdestillirt wird, und da er flüchtiger ist als Wasser, sich besonders in dem zuerst übergehenden Destillat angehäuft findet. Es gelingt jedoch nie, auf diese Weise, nämlich durch einfache Destillation, reines Aethyloxydhydrat zu erhalten. Die Verwandtschaft desselben zum Wasser wird durch die Siedetemperatur nicht aufgehoben, so dass auch bei Anwendung der sehr complicirten Destillationsapparate der Spiritusfabriken im günstigsten Falle ein Alkohol erhalten wird, welcher noch 10 bis 15 Proc. Wasser enthält, ohngefähr einem Atom Wasser auf ein Atom Aethyloxydhydrat entsprechend.

Um dieses Wasser abzuscheiden, muss man chemisch wirkende Substanzen zu Hülfe nehmen, welche so starke Verwandtschaft zu Wasser besitzen, dass sie dasselbe dem Alkohol entziehen, ohne sich jedoch selbst mit diesem zu verbinden. Unter der grossen Zahl durch ihre Affinität zum Wasser ausgezeichneter Körper eignen sich nur wenige zu jenem Zweck. Die Schwefelsäure zersetzt den Alkohol, ist also ganz untauglich. Chlorcalcium, Kalihydrat und Aetzkalk entziehen zwar dem wässerigen Alkohol sein Wasser, verbinden sich aber gleichzeitig auch mit einem Theile Alkohol, welchen sie bei der Siedetemperatur desselben nicht wieder fahren lassen.

Am zweckmässigsten bedient man sich zur Entwässerung des verdünnten 80procentigen Alkohols der pulvrigen, stark erhitzten (nicht geschmolzenen) Pottasche oder des weissen, durch Erhitzen entwässerten, Kupfervitriols. Beide Salze, gleich ausgezeichnet durch ihre Neigung, Krystallwasser aufzunehmen, entziehen dem Alkohol das beigemengte Wasser desto rascher und vollständiger, je stärker derselbe bereits ist, wenn sie damit unter öfterem Umschütteln in einem verschlossenen Gefässe einige Zeit, etwa einen Tag lang, in Berührung bleiben. Man destillirt alsdann den entwässerten Alkohol entweder unmittelbar von jenen Salzen ab, oder besser, man giesst ihn zuvor von denselben klar ab in ein völlig getrocknetes Gefäss. Das zuerst übergehende Destillat (etwa $^2/_3$ vom Ganzen) ist wasserfreier, sogenannter absoluter Alkohol. Geringe Beimengungen von Wasser im Alkohol lassen sich dadurch leicht erkennen, dass ein solcher Alkohol, wenn er mit völlig weiss gebranntem Kupfervitriol in einem verschlossenen Gefäss zusammengestellt wird, denselben blau färbt. Absoluter Alkohol lässt denselben ungefärbt.

Beim Vermischen von Alkohol und Wasser findet Wärmeentbindung und zugleich Verdichtung Statt, so dass eine Mischung von gleichen Theilen Alkohol und Wasser ein grösseres specifisches Gewicht besitzt, als das mittlere specifische Gewicht beider beträgt. Die stärkste Verdichtung erfolgt beim Vermischen von 55 Vol. absolutem Alkohol und 45 Vol. Wasser, ein Verhältniss, welches ohngefähr 1 Atom des ersteren auf 6 Atome des letzteren entspricht. Statt 100 Vol. erhält man nur 96,2 Volumen. Die Mischung hat also eine Volumverminderung von 3,8 Procent erlitten.

Der gewöhnliche käufliche Alkohol ist mehr oder weniger wasserhaltig; man pflegt ihn dann Spiritus oder Weingeist zu nennen. Da der Werth des Spiritus mit dem Gehalt an Alkohol steigt, so ist es für den Käufer sowohl wie für den Verkäufer von grosser Wichtigkeit, schnell bestimmen zu können, wie viele Volumprocente Alkohol derselbe enthält. Hierzu bieten die verschiedenen specifischen Gewichte solcher Mischungen ein einfaches Mittel. Je niedriger das specifische Gewicht, desto reicher ist der Spiritus an Alkohol. Da beim Vermischen von Alkohol und Wasser Contraction eintritt, so lassen sich die specifischen Gewichte von Flüssigkeiten von verschiedenem Alkoholgehalt nicht im Voraus berechnen.

Man hat sie durch den Versuch gefunden, nämlich verschiedene gemessene Volumina (99, 98 .... 1 Vol.) Alkohol jedesmal mit so viel Wasser verdünnt, dass die Mischungen denselben Raum erfüllen, den anfangs 100 Volumina des absoluten Alkohols einnahmen, und dann die specif. Gewichte der 99 verschiedenen Mischungen bei stets gleicher Temperatur bestimmt.

Diese Bestimmungen hat Tralles zu nachfolgender Tabelle zusammengestellt, deren erste Columne in ganzen Zahlen angiebt, wie viele Volumina absoluter Alkohol in 100 Volumen einer weingeistigen Flüssigkeit von dem in der zweiten Columne nebenstehenden specifischen Gewichte enthalten sind.

Tabelle über die Volumprocente Alkohol, welche im Weingeist von verschiedenen specif. Gewichten enthalten sind.

Temperatur: $15^5/_8{}^0$ C.

| 100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol. | Specifisches Gewicht bei $15^5/_8{}^0$ C. | 100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol. | Specifisches Gewicht bei $15^5/_8{}^0$ C. | 100 Maasse der Flüssigkeit enthalten Maasse Alkohol. | Specifisches Gewicht bei $15^5/_8{}^0$ C. |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 0,9991 | 34 | 0,9596 | 68 | 0,8941 |
| 1 | 0,9976 | 35 | 0,9583 | 69 | 0,8917 |
| 2 | 0,9961 | 36 | 0,9570 | 70 | 0,8892 |
| 3 | 0,9947 | 37 | 0,9556 | 71 | 0,8867 |
| 4 | 0,9933 | 38 | 0,9541 | 72 | 0,8842 |
| 5 | 0,9919 | 39 | 0,9526 | 73 | 0,8817 |
| 6 | 0,9906 | 40 | 0,9510 | 74 | 0,8791 |
| 7 | 0,9893 | 41 | 0,9494 | 75 | 0,8765 |
| 8 | 0,9881 | 42 | 0,9478 | 76 | 0,8739 |
| 9 | 0,9869 | 43 | 0,9461 | 77 | 0,8712 |
| 10 | 0,9857 | 44 | 0,9444 | 78 | 0,8685 |
| 11 | 0.9845 | 45 | 0,9427 | 79 | 0,8658 |
| 12 | 0,9834 | 46 | 0,9409 | 80 | 0,8631 |
| 13 | 0,9823 | 47 | 0,9391 | 81 | 0,8603 |
| 14 | 0,9812 | 48 | 0,9373 | 82 | 0,8575 |
| 15 | 0,9802 | 49 | 0,9354 | 83 | 0,8547 |
| 16 | 0,9791 | 50 | 0,9335 | 84 | 0,8518 |
| 17 | 0,9781 | 51 | 0,9315 | 85 | 0,8488 |
| 18 | 0,9771 | 52 | 0,9295 | 86 | 0,8458 |
| 19 | 0,9761 | 53 | 0,9275 | 87 | 0,8428 |
| 20 | 0,9751 | 54 | 0,9254 | 88 | 0,8397 |
| 21 | 0,9741 | 55 | 0,9234 | 89 | 0,8365 |
| 22 | 0,9731 | 56 | 0,9213 | 90 | 0,8332 |
| 23 | 0,9720 | 57 | 0,9192 | 91 | 0,8299 |
| 24 | 0,9710 | 58 | 0,9170 | 92 | 0,8265 |
| 25 | 0,9700 | 59 | 0,9148 | 93 | 0,8230 |
| 26 | 0,9689 | 60 | 0,9126 | 94 | 0,8194 |
| 27 | 0,9679 | 61 | 0,9104 | 95 | 0,8157 |
| 28 | 0,9668 | 62 | 0,9082 | 96 | 0,8118 |
| 29 | 0,9657 | 63 | 0,9059 | 97 | 0,8077 |
| 30 | 0,9646 | 64 | 0,9036 | 98 | 0,8034 |
| 31 | 0,9634 | 65 | 0,9013 | 99 | 0,7988 |
| 32 | 0 9622 | 66 | 0,8989 | 100 | 0,7939 |
| 33 | 0,9609 | 67 | 0,8965 | | |

Bei jenen von Tralles ausgeführten Bestimmungen hatten die auf ihr specifisches Gewicht geprüften verschiedenen Mischungen stets die gleiche Temperatur von circa 15° C. Die Tabelle giebt daher den wahren Gehalt eines Weingeistes an Alkohol unmittelbar nur dann an, wenn derselbe bei der Bestimmung seines specifischen Gewichts die nämliche Temperatur von 15° besitzt. Ein Weingeist von 0,8488 specif. Gewicht bei 15°, der demnach 85 Volumprocente Alkohol enthält, würde bei einer niederen Temperatur gemessen, ein grösseres specif. Gewicht, z. B. bei + 5° C. 0,8606, zeigen, und man würde daher aus dem gefundenen Gewichte, wenn man ohne Berücksichtigung der Temperatur die Tabelle benutzt, den wahren Alkoholgehalt zu gering, nämlich nur 81 Procent finden. Umgekehrt besitzt ein Weingeist, welcher wärmer ist als + 15°, ein geringeres specifisches Gewicht als bei dieser Normaltemperatur und enthält deshalb weniger Alkohol, als die Tabelle für das gefundene Gewicht angiebt.

Es sind daher besondere Tabellen entworfen, welche den aus dem beobachteten specifischen Gewichte mit Hülfe jener Tabelle von Tralles abgeleiteten Alkoholgehalt eines Weingeistes auf den wahren Gehalt reduciren, wenn die Bestimmung des specifischen Gewichtes innerhalb der Temperaturgrenzen von 0° bis 30° ausgeführt ist. Statt solcher langer Reductionstabellen kann man folgende einfache und leicht zu merkende Regel in Anwendung bringen: Die Anzahl der Temperaturgrade, um welche der Spiritus bei der Prüfung wärmer oder kälter ist als + 15° C. wird mit $^4/_{10}$ multiplicirt, und der Quotient den gefundenen Alkoholprocenten hinzuaddirt, wenn der Spiritus kälter war als + 15°, dagegen von den gefundenen Alkoholprocenten abgezogen, wenn er wärmer war als + 15° C.

Ein Beispiel möge die Anwendung dieser Regel verdeutlichen. Gesetzt, man finde das specifische Gewicht eines Spiritus von 5° C. Wärme = 0,8603. Diesem Gewicht entspricht nach der obigen Tabelle von Tralles ein Alkoholgehalt von 81 Procent. Der wahre Alkoholgehalt ist aber grösser. Der Spiritus, dessen Temperatur bei der Bestimmung seines specifischen Gewichts nur 5° betrug, war um 10° (nämlich 15° — 5°) kälter als Spiritus von der Normaltemperatur (15° C.). Man hat deshalb jener Regel gemäss 10 mit $^4/_{10}$ zu multipliciren. Der Quotient, hier die Zahl 4, den gefundenen Alkoholprocenten (81°) hinzuaddirt, giebt diejenige Zahl, nämlich 85, welche den wirklichen Alkoholgehalt ausdrückt.

Das specifische Gewicht des Weingeistes bestimmt man in den gewöhnlichen Fällen, wo nicht gerade absolute Genauigkeit gefordert wird, schnell und ziemlich genau durch das Aräometer, welches für diesen speciellen Zweck so eingerichtet ist, dass man an seiner Scala anstatt der specifischen Gewichte gleich die Volumprocente des Alkoholgehaltes



Bayerische Staatsbibliothek München

der spirituösen Flüssigkeiten abliest. Es heisst dann Alkoholometer *). Neben jener Scala nach Tralles findet sich an den Alkoholometern meistens noch eine zweite nach Richter angebracht, welche den Alkoholgehalt der Flüssigkeiten in Gewichtsprocenten annähernd genau angiebt. Da indess der Spiritus gewöhnlich gemessen und nicht gewogen wird, so wird auch die Stärke desselben, d. h. die darin enthaltene Menge Alkohol, meist immer den Volumen nach und zwar in Graden angegeben. Man nennt einen Spiritus 80gradig, wenn er 80 Volumprocent absoluten Alkohol enthält.

Die unter dem Namen Branntwein, rectificirter und höchst rectificirter Spiritus, in dem Handel vorkommenden Mischungen von Alkohol und Wasser unterscheiden sich hauptsächlich durch ihren Alkoholgehalt. Ersterer, gewöhnlich absichtlich gelblich gefärbt, enthält gegen 50 Procent, der rectificirte Spiritus 70 bis 80 Procent, der höchst rectificirte Spiritus gegen 90 Procent Alkohol. Cognac, Arrak, Rum und andere Spirituosen, die als geistige Getränke dienen, sind meist aus verschiedenen Materialien, Weintrebern, Reis u. a., gewonnene alkoholische Flüssigkeiten von der Stärke des Branntweins, die ihren eigenthümlichen aromatischen Geschmack kleinen Beimengungen von anderen Substanzen: Essigäther, Butteräther u. a. m., verdanken.

Die schlechteren Sorten des gewöhnlichen Branntweins, welche den sogenannten fuseligen Geschmack und Geruch besitzen, enthalten neben dem Aethylalkohol noch Amylalkohol (Fuselöl) in kleiner Menge, welcher sich bei der Alkoholgährung des Zuckers unter noch nicht genau ermittelten Umständen bald in grösserer, bald in geringerer Menge bildet. Man pflegt den Branntwein oder Spiritus durch Knochenkohle davon zu befreien, indem man ihn durch hohe Fässer laufen lässt, die mit dieser Substanz gefüllt sind.

Die geringsten Beimengungen von Fuselöl werden leicht auf die Weise erkannt, dass man einige Tropfen Spiritus in die flache Hand giesst und den Alkohol durch Reiben mit der anderen warmen Hand rasch verdunsten lässt. Das schwerer flüchtige Fuselöl, welches in der Hand zurückbleibt, ertheilt derselben vorübergehend seinen widrigen Geruch.

Die nicht destillirten gegohrenen Flüssigkeiten, Wein und Bier, sind bei Weitem ärmer an Alkohol. Der Alkoholgehalt der gewöhnlichen guten Weine variirt zwischen 8 und 12 Volumprocent. Nur die sogenannten schweren Weine, wie Madeira, Xeres, Portwein, enthalten mehr davon, bis zu 20 Procent. — In den stärkeren englischen Bieren, Ale und Porter, beträgt der Alkoholgehalt von 6 bis 9 Procent, in dem deutschen guten Lagerbier 3 bis 5 Procent.

*) Eine genaue Beschreibung des Alkoholometers findet sich im Lehrbuch der Chemie von Graham-Otto, zweite Auflage, Bd. I, S. 309.

Bayerische Staatsbibliothek München

Der Alkohol besitzt eine ausgezeichnete Verwandtschaft zum Wasser und absorbirt dasselbe fast mit derselben Begierde wie die Schwefelsäure aus der atmosphärischen Luft. Er muss daher in wohl verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden. Viele wasserhaltige Substanzen, mit denen er sich selbst nicht verbindet, werden von ihm ausgetrocknet; daher seine Anwendung zur Aufbewahrung anatomischer Präparate. Thierische Membrane schrumpfen darin zusammen. In Folge dieser Eigenschaft wirkt er, innerlich genommen, tödtlich. In verdünntem Zustande genossen wirkt er berauschend.

Der Alkohol absorbirt, wie das Wasser, viele Gase, namentlich Ammoniakgas, Salzsäure, Fluorbor in reichlicher Menge und unter bedeutender Wärmeentwicklung. Eine Mischung von 90grädigem Spiritus mit dem halben Volumen wässeriger Ammoniaklösung giebt den officinellen weinigen Salmiakgeist. Manche Gasarten, die von Wasser nicht oder wenig aufgenommen werden, lösen sich leicht in Alkohol, z. B. Cyan, Aethylgas, Vinylchlorür, Methylchlorür u. a. Auch Sauerstoff, Stickoxydul, ölbildendes Gas u. m. a. werden darin in grösserer Menge absorbirt, als vom Wasser.

Der Alkohol ist ferner ein vortreffliches Lösungsmittel für eine Menge fester oder flüssiger Stoffe, z. B. für Jod, die Alkalien und Schwefelalkalien (die Auflösung von geschmolzenem Kalihydrat in der sechsfachen Menge 90gradigem Spiritus bildet die Kalitinctur (*tinctura Kalina*) der Pharmacopoeen, wie überhaupt weingeistige Lösungen verschiedener unorganischer sowohl wie organischer Substanzen den Namen „Tincturen" führen). Der Alkohol löst viele Salze, und verbindet sich mit einigen derselben, z. B. Chlorcalcium und salpetersaurer Magnesia, in festen stöchiometrischen Verhältnissen, ähnlich wie Wasser zu krystallisirbaren Verbindungen, welche man die Alkoholate nennt. Er löst ferner Zucker, Harze, ätherische Oele, Seifen, Aetherarten, die meisten Alkaloide und Säuren, in geringer Menge auch Phosphor $^1/_{240}$, und Schwefel $^1/_{200}$. Einige dieser Lösungen sind officinell, z. B. der Seifenspiritus, eine weingeistige Lösung von ölsaurem Natron, und Opodeldok, eine alkoholische Auflösung von gewöhnlicher Seife, mit Camphor, Salmiakgeist, Thymian- und Rosmarinöl versetzt, die beim Erkalten zu einer gallertartigen Masse erstarrt.

Die Auflösungen vieler Harze in Alkohol verwendet man als Lack zum Ueberziehen verschiedener Gegenstände in grosser Ausdehnung (vergl. Harze).

Manche Salze, die sich in Wasser leicht lösen, sind in Spiritus und besonders in absolutem Alkohol schwer löslich oder unlöslich. Dahin gehören Kochsalz, Chlorbarium, schwefelsaures Kali, kohlensaures Kali u. a.

Verwandlungen des Aethyloxydhydrats. — Das Aethyloxydhydrat erleidet unter dem Einflusse chemisch wirkender Stoffe sehr mannigfaltige Veränderungen und liefert eine Menge höchst interessanter Zersetzungsproducte.

Es wird durch freien Sauerstoff allein bei gewöhnlicher Temperatur der Luft nicht verändert, aber unter Mitwirkung verschiedener Contactsubstanzen leicht zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt. Platinmohr auf ein mit Alkohol getränktes Papier geschüttet, erglüht und vermittelt dabei die chemische Vereinigung des Alkohols und des Sauerstoffs zu Essigsäure. Ebenso wirkt die blanke metallische Oberfläche eines Platinblechs in einer Atmosphäre, die Alkoholdämpfe und Luft enthält. Ein spiralförmig gewundener Platindraht, in dem Dochte einer kleinen brennenden Spirituslampe befestigt, fährt fort zu glühen, nachdem man die Alkoholflamme durch einen raschen kalten Luftstrom ausgelöscht hat, so lange noch Alkohol vorhanden ist. Die hierbei sich bildenden Producte der langsamen Verbrennung desselben sind ebenfalls Essigsäure und Aldehyd, letzteres durch seinen intensiven Geruch leicht zu erkennen. Dieser Art ist die Construction des Döbereiner'schen Glühlämpchens (Lampe ohne Flamme), welches indessen als schwaches Erleuchtungsmittel keine Anwendung finden kann, da der hierbei freiwerdende erstickende Dampf von Aldehyd den Aufenthalt in den Räumen, wo dasselbe brennt, nach kurzer Zeit unmöglich macht.

In verdünntem Zustande, als Branntwein, erleidet der Alkohol bei mässiger Wärme und unter Mitwirkung von Fermenten durch den Sauerstoff der Luft die, Essiggährung genannte, langsame Oxydation zu Essigsäure.

Chlorgas wird vom Alkohol mit grosser Begierde und unter bedeutender Wärmeentwicklung absorbirt. Wenn dies im directen Sonnenlichte geschieht, so erfolgt, noch ehe der Alkohol vollkommen mit Chlorgas gesättigt ist, eine Entflammung. Im zerstreuten Lichte bewirkt das Chlor eine immer weiter fortschreitende Wasserstoffentziehung und es entstehen dabei unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäuregas, welches in Strömen entweicht, eine Menge verschiedener, theils primärer, theils secundärer Producte, Aldehyd, Aethylchlorid, Acetylchlorid, Essigsäure, Essigäther, gechlorter Essigäther und endlich Chloral. Viele dieser Körper finden sich in dem sogenannten schweren Salzäther, mit welchem Namen man die im Wasser untersinkende ätherartige Flüssigkeit belegt hat, die man erhält, wenn man die Einwirkung des Chlors vor der Bildung von Chloral unterbricht. Die Entstehung jener Verbindungen erhellt aus folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{C_4H_5O.HO}_{\text{Alkohol}} + 2Cl = \underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2HCl,$$

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 6Cl = \underbrace{C_4HCl_3O_2}_{\text{Chloral}} + 3HCl,$$

$$\underbrace{C_4H_5O.HO}_{\text{Alkohol}} + HCl = \underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Aethylchlorür}} + 2HO,$$

$$\underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Aethylchlorür}} + 4Cl = \underbrace{C_4H_3Cl_3}_{\text{Acetylchlorid}} + 2HCl,$$

$$\underbrace{C_4H_4O_2}_{\text{Aldehyd}} + 2HO + 2Cl = \underbrace{HO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäure}} + 2HCl,$$

$$\underbrace{HO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigsäure}} + \underbrace{C_4H_5O.HO}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_4H_5O.C_4H_3O_3}_{\text{Essigäther}} + 2HO,$$

$$\underbrace{C_4H_5O.C_4H_3O_3}_{\text{Essigäther}} + 4Cl = \underbrace{C_4(H_3Cl_2)O.C_4H_3O_3}_{\text{gechlorter Essigäther.}} + 2HCl.$$

Brom zeigt ein dem Chlor ganz ähnliches Verhalten gegen Alkohol. Das Endproduct seiner Einwirkung ist Bromal.

Die braune alkoholische Lösung von Jod verändert sich nach längerer Zeit, beim Erhitzen ziemlich rasch, in Jodwasserstoffsäure und Aethyljodür. Bei Gegenwart von freiem Aetzkali entsteht Jodkalium, kohlensaures Kali und Formyljodid, welches sich nachher auf Zusatz von Wasser abscheidet.

Mit Chlorkalk zerlegt sich der Alkohol beim gelinden Erwärmen in ähnlicher Weise in Chlorcalcium, kohlensauren Kalk und Formylchlorid (Chloroform).

Ein Gemisch von Braunstein und Schwefelsäure, mit Alkohol versetzt, oxydirt denselben zu Essigsäure, Essigäther, Ameisensäure und Kohlensäure. — Eine Lösung von Chromsäure, oder ein Gemenge von chromsaurem Kali und Schwefelsäure verwandelt ihn unter Bildung von Chromoxyd ebenfalls in Aldehyd, Essigsäure und Essigäther. Feste Chromsäure in Alkohol gebracht, bewirkt die Entflammung desselben.

Chlorwasserstoffgas, welches in der Kälte vom Alkohol in grosser Menge und ohne weitere chemische Zersetzung aufgenommen wird, zerlegt sich damit beim Erwärmen in Wasser und Aethylchlorür. Die gleichen Producte entstehen beim Erwärmen von Kochsalz mit einer Mischung aus Alkohol und Schwefelsäure.

Salpetersäure und Alkohol zerlegen sich unter lebhafter Wärmeentwicklung in eine grosse Menge verschiedener Producte. Neben Aldehyd, Essigsäure, Essigäther, Ameisensäure u. a. bildet sich vorzugsweise salpetrigsaures Aethyloxyd

Der Dampf von wasserfreier Schwefelsäure wird in der Kälte leicht von absolutem Alkohol absorbirt, welcher sich damit chemisch vereinigt unter Bildung von sogenanntem Carbylsulfat, Isäthionsäure, schwefelsaurem Aethyloxyd und Aethyloxydschwefelsäure. — Schwefelsäurehydrat mit einem gleichen Gewicht Alkohol gemischt, verbindet sich damit unter starker Wärmeentwicklung zu Aethyloxydschwefelsäure. In der Wärme, bei einer Temperatur von 140°, wirkt die Schwefelsäure in der Weise zersetzend auf den Alkohol, dass derselbe in Aethyloxyd und Wasser zerfällt. In noch höherer Temperatur, über 160°, erfolgt die Bildung von Wasser und ölbildendem Gas, zuletzt unter Schwärzung und gleichzeitiger Entbindung von schwefliger Säure.

Aehnlich wie die Schwefelsäure wirkt die Phosphorsäure auf Alkohol. In der Kälte entsteht Aethyloxyd-Phosphorsäure, in der Wärme Aethyloxyd.

Kalium und Natrium lösen sich in absolutem Alkohol unter Wasserstoffentwicklung auf zu Aethyloxyd-Kali (oder -Natron).

Durch den galvanischen Strom erleidet der absolute Alkohol, da er ein schlechter Leiter ist, eine sehr schwache Zersetzung. Aber durch Aethyloxyd-Kali leitend gemacht, entbindet er am — Pol eine reichliche Menge reines Wasserstoffgas; am + Pol erfolgt keine Gasentwicklung, sondern der Sauerstoff vereinigt sich mit den Elementen des Alkohols zu Aldehyd, welches mit dem Kaliumoxyd sogenanntes Aldehydharz giebt.

In höherer Temperatur, z. B. wenn sein Dampf durch eine schwach glühende Röhre geleitet wird, zerfällt der Alkohol in Grubengas und Kohlensäure: $2\,(C_4H_6O_2) = 3\,(C_2H_4) + 2\,CO_2$, ohne Abscheidung von Kohle. Dieselbe Zersetzung erleidet offenbar der Alkohol beim Verbrennen an der Luft. Die hohe Verbrennungstemperatur bewirkt zunächst die Zerlegung des Alkoholdampfes in Kohlensäure und Grubengas, welches letztere dann mit der ihm eigenthümlichen nicht leuchtenden Flamme verbrennt.

## Aethyloxyd.

Syn. Aether, Schwefeläther (*Aether sulfuricus*), Vitriolnaphta.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)O$.

Das Aethyloxyd ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem, starkem ätherartigem Geruch und Geschmack. Es schwimmt auf Wasser, sein specif. Gewicht beträgt 0,736 (H. Kopp). Es siedet bei 35° C., verdunstet sehr rasch an der Luft und erzeugt dabei Kälte. Seine specif. Wärme ist gleich 0,517. Selbst bei — 100° C. bleibt es noch flüssig. Es lässt sich mit Alkohol und Holzgeist in jedem Verhältniss mischen; in Wasser ist es weniger leicht löslich. 9 Theile Wasser nehmen nur 1 Theil Aether auf, umgekehrt lösen 36 Theile Aether 1 Theil Wasser auf, so dass man beim Schütteln

von Wasser mit mehr Aether, als dasselbe aufzunehmen vermag, zwei Flüssigkeitsschichten bekommt, eine schwerere, aus ätherhaltigem Wasser bestehend, und eine leichtere, auf jener schwimmende, welche wasserhaltiger Aether ist.

Seine Dampfdichte ist 2,586 (Gay-Lussac). Ein Volumen Aetherdampf besteht aus 1 Vol. Aethylgas und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff, von $1^1/_2$ Vol. zu 1 Vol. condensirt:

| | | |
|---|---|---|
| 2 Vol. Kohlendampf | = | 1,660 |
| 5 Vol. Wasserstoff | = | 0,345 |
| 1 Vol. Aethylgas | = | 2,005 |
| $^1/_2$ Vol. Sauerstoff | = | 0,554 |
| 1 Vol. Aethyloxyd | = | 2,559. |

Der Aether besitzt demnach nicht nur eine dem Wasser analoge Zusammensetzung, sondern auch gleiche Condensation seiner gasförmigen Bestandtheile. Man könnte ihn als Wasser betrachten, worin der Wasserstoff durch Aethyl vertreten ist.

Er ist sehr brennbar und in Folge seiner Flüchtigkeit äusserst leicht entzündlich. Er verbrennt mit stark leuchtender Flamme. Da sein Gas an brennbaren Stoffen in einem Volumen zwei Volumina Kohlenstoff und fünf Volumina Wasserstoff enthält, so bedarf dasselbe ausser dem darin vorhandenen $^1/_2$ Vol. Sauerstoff zur vollständigen Verbrennung noch sechs Volumina freien Sauerstoff.

Das Aethyloxyd, welches in chemischer Verbindung mit Wasser den Alkohol constituirt, wird leicht aus diesem durch den Einfluss solcher Körper gewonnen, welche grosse Verwandtschaft zum Wasser besitzen, und deren Wirkungsweise daher als eine einfache Wasserentziehung betrachtet werden könnte, wenn nicht andere Umstände diese Zersetzung des Alkohols complicirter erscheinen liessen. Unter den verschiedenen Verbindungen, welche die Aetherbildung veranlassen, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arseniksäure, Fluorbor, Chlorzink, Zinnchlorür u. a., wird fast ausschliesslich erstere zur Darstellung des Aethers angewandt.

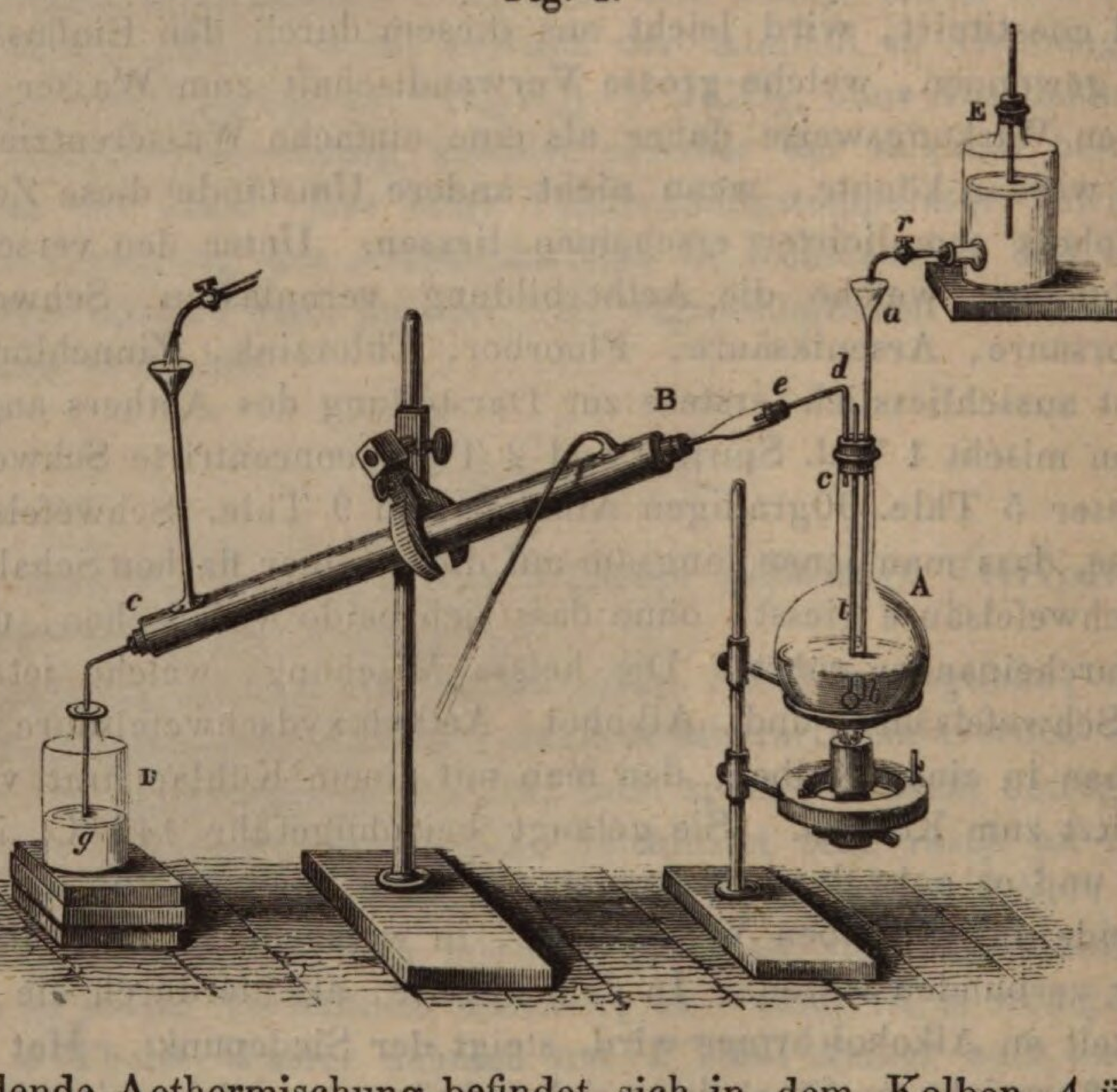
Man mischt 1 Thl. Spiritus und 2 Thle. concentrirte Schwefelsäure, oder besser 5 Thle. 90gradigen Alkohol und 9 Thle. Schwefelsäure auf die Weise, dass man jenen langsam auf die in einer flachen Schale befindliche Schwefelsäure giesst, ohne dass sich beide vermischen, und dann rasch durcheinander rührt. Die heisse Mischung, welche jetzt ausser freier Schwefelsäure und Alkohol Aethyloxydschwefelsäure enthält, bringt man in einen Kolben, den man mit einem Kühlapparat verbindet, und erhitzt zum Kochen. Sie gelangt bei ohngefähr 140° C. ins volle Sieden, und es geht dann Aether, mit Wasser gemengt, in die Vorlage über, beide in demselben Verhältnisse, in welchem sie im Alkohol mit einander verbunden waren. In dem Maasse, als hierdurch die siedende Flüssigkeit an Alkohol ärmer wird, steigt der Siedepunkt. Hat derselbe etwa 160° erreicht, so fängt sie an sich zu bräunen, gleichzeitig wird schwe-

flige Säure frei und ein flüchtiger ölartiger Körper, das sogenannte Weinöl, geht über, welcher sich in der Vorlage unter der Aetherschicht ansammelt. Zuletzt tritt auch ölbildendes Gas auf.

Der jetzt schwarze, schwefelsäurereiche Rückstand besitzt noch immer die Fähigkeit, Alkohol in Aether und Wasser zu zerlegen. Nach dem Erkalten auf's Neue mit Alkohol vermischt und dann abermals zum Sieden erhitzt, entweicht bei 140° C. wiederum viel Aether.

Statt dieser zeitraubenden und umständlichen Operationen wendet man gegenwärtig folgendes von Boullay vorgeschlagene Verfahren zur Darstellung des Aethers an, welches in kürzester Zeit eine grosse Ausbeute gewährt. Dasselbe besteht darin, dass man in ein bei 140° siedendes Gemisch von 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure, 2 Thln. Wasser und 5 Thln. absolutem Alkohol (oder einfacher von 10 Thln. Schwefelsäure und 5 Thln. 85gradigem Spiritus) in dem Maasse, als Alkohol in Form von Aether und Wasser daraus abdestillirt, neuen Alkohol in dünnem Strahle wieder zufliessen lässt. Wenn hierbei die Siedetemperatur fortwährend innerhalb der Grenzen von 140 — 145° gehalten wird, so bleibt die Schwefelsäure selbst, oder vielmehr das Gemenge von Schwefelsäure und Aethyloxydschwefelsäure ziemlich unverändert, so dass mit einer verhältnissmässig geringen Menge Säure eine grosse Quantität Alkohol in Aether und Wasser zerlegt werden kann. Ein einfacher Apparat, dessen man sich zur Aetherbereitung nach jenem Princip im Kleinen bedienen kann, findet sich in Fig. 2 abgebildet. Die obige bei

Fig. 2.




140° siedende Aethermischung befindet sich in dem Kolben *A* über der

Flamme einer grossen Spirituslampe. Durch den die Mündung des Kolbens schliessenden dreifach durchbohrten Kork geht die unten offene, und bis unter die Flüssigkeit tauchende Trichterröhre *ab*, ferner ein Thermometer *t*, und die kurze in einem spitzen Winkel gebogene Gasleitungsröhre *cde*, deren äusseres Ende mit einem Kork in die oben erweiterte Glasröhre des Kühlapparates luftdicht eingesetzt ist. Wenn die Mischung im Kolben, auf dessen Boden zweckmässig vorher einige Platinstücke gebracht sind, um das Stossen beim Kochen zu vermeiden, eine kurze Zeit lang gekocht hat, und die Quecksilbersäule des Thermometers *t* anfängt über 140$^0$ zu steigen, so lässt man durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes *r* aus aus dem höher stehenden Gefäss *E*, welches mit Alkohol gefüllt ist, letzteren tropfenweise in die Trichterröhre *ab* und durch diese in die siedende Säuremischung einfliessen. Der Zufluss muss so regulirt werden, dass die Siedetemperatur nicht unter 140$^0$ fällt, noch viel über 145$^0$ steigt. In die Vorlage *D* destillirt dann in continuirlichem Strahle eine Mischung von Aether und Wasser über. Gewöhnlich unterbricht man die Operation, nachdem man in die siedende Aethermischung ohngefähr noch sechsmal so viel Alkohol hat zufliessen lassen, als jene ursprünglich schon enthielt, weil die ätherbildende Kraft des Rückstandes allmälig abnimmt, und später zu viel unzersetzter Alkohol mit überdestilliren würde.

Das erhaltene Destillat sondert sich bei gut geleiteter Operation in zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere den grössten Theil des Aethers enthält. Ausser diesem und Wasser ist meist noch Alkohol, ein wenig Weinöl und etwas freie Säure übergegangen. Um daraus den Aether rein abzuscheiden, schüttelt man das rohe Destillat am zweckmässigsten mit einem gleichen Volumen Wasser und etwas Kalkmilch und unterwirft das Ganze der fractionirten Destillation. Das zuerst Uebergehende, etwa $^1/_3$ vom rohen Aether betragend, ist fast reiner Aether. Um ihm ganz von Wasser und von etwa noch beigemengtem Alkohol zu befreien, schüttelt man ihn am besten zuerst mit trocknem kohlensauren Kali und dann noch mit Chlorcalcium, welches letztere den Alkohol zurückhält, und rectificirt. Das später Uebergehende, ein Gemenge von Aether mit Alkohol, wird mit einem gleichen Volumen Wasser versetzt und destillirt. Aus dem ersten Theil dieses Destillats kann dann noch eine ziemliche Quantität reiner Aether gewonnen werden.

Man erhält auf diese Weise ohngefähr 40 bis 50 Procent vom Gewicht des verbrauchten Alkohols an Aether.

Wie schon oben bemerkt, besitzen Phosphorsäure und Arseniksäure ebenfalls die Eigenschaft, den Alkohol in Aether und Wasser zu zerlegen; doch ist die Ausbeute, welche sie gewähren, bei Weitem nicht so gross. Bei der Destillation einer Mischung von Alkohol und Chlorzink oder Zinnchlorür bildet sich neben Aether stets noch eine beträchtliche Quantität Aethylchlorür.

Fluorborgas, in absoluten Alkohol geleitet, wird in der Kälte in

reichlicher Menge davon absorbirt, ohne dass Aether erzeugt wird. Erst beim Erhitzen der sauren Flüssigkeit entweicht viel Aether. Im Rückstande bleibt Borsäure und Borfluorwasserstoffsäure. Die Abscheidung des Aethers ist hier als Folge der Zersetzung anzusehen, welche das Fluorbor und das Hydratwasser des Alkohols auf einander ausüben, und an der das Aethyloxyd selbst unbetheiligt bleibt.

Eine sehr einfache Bildungsweise des Aethers, welche besonders in theoretischer Hinsicht von Interesse ist, hat unlängst Williamson beobachtet. Wenn man nämlich Aethyloxyd-Kali: $KO . C_4H_5O$, welches durch Auflösen von Kalium und absolutem Alkohol erhalten wird, mit Aethyljodür gelinde erwärmt, so zerlegen sich beide geradeauf in Aethyloxyd und Jodkalium:

$$\underbrace{KO . C_4H_5O}_{\text{Aethyloxyd-Kali}} + \underbrace{C_4H_5J}_{\text{Aethyljodür}} = \underbrace{2C_4H_5O}_{\text{Aether}} + KJ.$$

Diese Entstehungsweise des Aethers in Verbindung mit der gleichzeitig von ihm gemachten Beobachtung, dass Aethyloxyd-Kali und Methyljodür sich in Jodkalium und eine Verbindung von Aethyloxyd mit Methyloxyd verwandeln, benutzt Williamson als Hauptargument für seine Ansichten sowohl über die chemische Constittuion des Aethers und Alkohols (s. S. 44), als auch über den Aetherbildungsprocess selbst, welche im folgenden Capitel ausführlicher erörtert werden sollen.

## Theorie der Aetherbildung.

Wenige chemische Processe sind so sorgfältig studirt und haben so verschiedene Interpretationen erfahren, als die Zersetzung des Alkohols durch Schwefelsäure in Aether. Die Wirkungsweise der Schwefelsäure scheint bei oberflächlicher Betrachtung eine ganz einfache zu sein, und aus der Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser leicht zu erklären. In der That würde nichts im Wege stehen, den Aetherbildungsprocess so aufzufassen, dass die Affinität der mit Alkohol gemengten Schwefelsäure bei der Temperatur von + 140° die Affinität des Aethyloxyds zum Wasser überwiegt, in Folge dessen gewässerte Schwefelsäure und Aether entstehen, — wenn die Schwefelsäure hierbei das aus dem Alkohol abgeschiedene Wasser in chemischer Verbindung zurückhielte. Die Erfahrung hat aber gelehrt, dass bei der Aetherbereitung Aethyloxyd und Wasser annähernd zu gleichen Atomen, nämlich in nahezu demselben Verhältniss gemengt überdestilliren, in welchem sie im Alkohol chemisch gebunden sind.

Es könnte daher scheinen, als ob die Schwefelsäure als Contactsubstanz auf den Alkohol zersetzend wirke, in ähnlicher Weise wie der Braunstein das Wasserstoffsuperoxyd oder wie die Hefe den Zucker in Kohlensäure und Alkohol zerlegt, um so mehr, als wir wissen, dass nach Analogie der übrigen Contactsubstanzen eine kleine Quantität Schwefel-

säure eine unverhältnissmässig grosse Menge Alkohol in Aether und Wasser zu zerlegen vermag. In der That sind viele Chemiker dieser Ansicht, welche zuerst von Mitscherlich ausgesprochen und besonders von Berzelius vertheidigt wurde.

Es ist einleuchtend, dass hierdurch der Aetherbildungsprocess nicht erklärt, sondern nur mit anderen Erscheinungen in eine Kategorie gestellt wird, von denen man annimmt, dass sie Wirkungen einer noch unbekannten, der sogenannten katalytischen Kraft, und nicht der gewöhnlichen chemischen Affinitäten sind. Wir würden uns gleichwohl mit dieser Vorstellungsweise begnügen müssen, wenn die Unmöglichkeit vorläge, die Aetherbildung durch Schwefelsäure als das Resultat chemisch wirkender Kräfte aufzufassen. Dies ist jedoch keineswegs der Fall. Die Umwandlung des Alkohols in Aether und Wasser lässt sich genügend erklären, wenn wir sie als eine ununterbrochene Reihenfolge weniger, beständig sich wiederholender chemischer Actionen betrachten.

Beim Vermischen von Alkohol mit Schwefelsäure erhält man nicht bloss ein gleichartiges Gemenge dieser beiden Verbindungen, sondern es bildet sich, wie schon oben S. 100 bemerkt, zugleich Aethyloxydschwefelsäure, eine Säure, welche aus 1 At. schwefelsaurem Aethyloxyd und 1 At. Schwefelsäurehydrat besteht $= HO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + HO$. Diese hat die Eigenschaft, im concentrirten Zustande beim Erhitzen in Aether und Schwefelsäurehydrat zu zerfallen

$$\underbrace{HO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + HO}_{\text{Aethyloxydschwefelsäure}} = \underbrace{C_4H_5O}_{\text{Aether}} + \underbrace{2(HO.SO_3)}_{\text{Schwefelsäurehydrat}},$$

während ihre verdünnte wässerige Lösung beim Kochen statt Aether Alkohol giebt, da hier das Aethyloxyd im *status nascens* die hinreichende Quantität Wasser vorfindet, um sich damit zu Aethyloxydhydrat zu vereinigen.

In der gewöhnlichen Aethermischung, welche Aethyloxydschwefelsäure, gewässerte Schwefelsäure und freien, von der Schwefelsäure lose gebundenen Alkohol enthält, beginnt beim Erwärmen auf 127° die Aetherbildung. Der Aether geht anfangs mit viel Alkohol gemengt über, dessen Menge aber in dem Maasse rasch abnimmt, als die Siedetemperatur steigt. Wenn dieselbe 140° erreicht hat, besteht das Destillat nur aus Aether und Wasser. Diese Vorgänge sind so zu erklären:

In einer verdünnten unter 127° siedenden Aethermischung findet nicht bloss das Schwefelsäurehydrat, welches durch Zersetzung der Aethyloxydschwefelsäure neben Aethyloxyd entsteht, eine hinreichende Menge an mehrfach gewässerte Schwefelsäure lose gebundenes Wasser vor, um sich damit zu verdünnen, sondern auch dem Aethyloxyd bleibt noch so viel davon übrig, dass es sich im Entstehungsmomente damit völlig in Aethyloxydhydrat verwandeln kann. Die bei 127° siedende concentrirte Aethermischung bietet dem frei werdenden Aether schon nicht mehr genug Wasser dar, so dass ein Theil desselben als solcher überdestillirt,

gemengt mit Alkohol und Wasser. In dem Maasse als die Flüssigkeit hierdurch immer concentrirter, nämlich wasserärmer und schwefelsäurereicher wird, steigt der Siedepunkt und vermindert sich die Alkoholbildung aus Aether, so dass bei 140° nur Aether und Wasser ohne Alkohol übergehen. Bei dieser Concentration giebt die freie mehrfach gewässerte Schwefelsäure an den Punkten, wo aus Aethyloxydschwefelsäure Aether und einfach Schwefelsäurehydrat frei werden, das loser gebundene Wasser ausschliesslich an letzteres ab, so dass ersteres an der Stelle, wo es gebildet wird, im *status nascens* nur mit concentrirterer Schwefelsäure in Berührung ist, der es kein Wasser zu entziehen vermag.

Wenn der so gebildete Aetherdampf durch die heisse verdünnte Schwefelsäure streicht, so wird von dieser an jenen eine gewisse Menge Wasser abgegegen, welches mit dem Aether in Dampfform übergeht, und sich in der Vorlage wieder condensirt. Die Entwickelung des Aethergases und die des Wasserdampfs sind daher zwei verschiedene Processe, die an verschiedenen Stellen im Gemisch vor sich gehen. Liebig, dem wir sehr gründliche Untersuchungen über diesen Aetherbildungsprocess verdanken, hat nachgewiesen, dass die Verdunstung des Wasserdampfs aus einer Säuremischung von gleicher Concentration und Temperatur auch in anderen Gasen stattfindet. Wenn man nämlich durch eine auf 140° erhitzte Mischung von 100 Thln. Schwefelsäurehydrat und 55 Thln. Wasser, deren Siedepunkt über 140° liegt, einen Luftstrom leitet, so nimmt derselbe eine Menge von Wasserdämpfen, in ähnlicher Weise wie der 140° heisse Aetherdampf, daraus fort.

Man darf als sicher annehmen, dass bei der continuirlichen Aetherbildung, welche erfolgt, wenn man in eine bei 140° siedende Aethermischung langsam Alkohol tropfen lässt, aus diesem und der freien heissen Schwefelsäure zuerst Aethyloxydschwefelsäure entsteht, die dann fast augenblicklich wieder in Aether und Schwefelsäurehydrat zerfällt. Hierbei bleibt jedoch schwierig zu erklären, dass die Aethyloxydschwefelsäure unter denselben Verhältnissen, wo sie sich zerlegt, auch soll erzeugt werden können.

Liebig nimmt an, dass die Temperatur, bei welcher sich Aethyloxydschwefelsäure aus Alkohol und Schwefelsäure bildet, nur wenige Grade niedriger sei, als diejenige, wobei ihre Zersetzung erfolgt; dadurch, dass der kalte, in die heisse Aethermischung gelangende Alkohol an der Stelle, wo er einfliesst, eine Abkühlung bewirkt, entstehe daselbst Aethyloxydschwefelsäure, die beim Vermischen mit der umgebenden heisseren Flüssigkeit sich dann gleich in Aether und Schwefelsäurehydrat zerlege. Mit dieser Erklärungsweise steht indessen die von Mitscherlich beobachtete Thatsache in Widerspruch, dass die continuirliche Aetherbildung auch dann erfolgt, wenn man in die bei 140° — 145° siedende Aethermischung den Alkohol in Dampfgestalt eintreten lässt. Durch die Verdichtung dieses Dampfes mit der heisseren Schwefelsäure

zu flüssiger Aethyloxydschwefelsäure kann keine Abkühlung, es muss vielmehr eine stärkere Erhitzung erfolgen.

Gmelin (in seinem Handbuch der Chemie, 4te Aufl. Bd. IV. S. 577) hebt den Umstand hervor, dass der Alkohol, wo er in die heisse gewässerte Schwefelsäure eintritt, im Ueberschuss einwirkt, und vermuthet, dass er vielleicht selbst bei 145⁰ im Stande sei, das Wasser aus der umgebenden gewässerten Schwefelsäure theilweise zu verdrängen und Weinschwefelsäure zu bilden, welche sich dann in der übrigen Flüssigkeit, in der die gewässerte Schwefelsäure vorwaltet, wieder in Aether und Schwefelsäure zersetzt. „Bei diesen loseren und sich ungefähr das Gleichgewicht haltenden Affinitäten des Wassers und des Weingeistes zur Schwefelsäure,“ sagt Gmelin, „wäre Berthollet's Gesetz der Theilung der Schwefelsäure zwischen dem Wasser und dem Alkohol im Verhältnisse der chemischen Masse beider Stoffe, die am Orte des Eintritts des Alkoholdampfes stattfindet, zulässig, und es ist dieser Theorie ganz gemäss, dass ein Theil Alkohol unverbunden bleibt, daher, wie Mitscherlich gefunden hat, $^1/_5$ des zuströmenden Alkoholdampfes unverändert mit dem Aetherdampf entweicht. Ueberhaupt lässt sich kein bestimmter Hitzgrad festsetzen, bei welchem die Aethyloxydschwefelsäure unter allen Umständen zerfällt. Die concentrirte Säure für sich zersetzt sich schon beim schwachen Erhitzen. In dem Gemisch von gleichen Theilen Schwefelsäure und Alkohol zersetzen sich die ersten Mengen zwischen 127⁰ und 160⁰ C.; aber der in dem Rückstande mit starker Schwefelsäure vermischt bleibende Theil der Aethyloxydschwefelsäure erst bei noch stärkerem Erhitzen. Demnach scheint concentrirte Schwefelsäure die Zersetzung der Aethyloxydschwefelsäure durch Erhitzen zu erschweren, was auf eine Verbindung der beiden Säuren hindeuten möchte.“

Die paradoxe Erscheinung, dass unter denselben Verhältnissen, wo die Aetherschwefelsäure Zersetzung erleidet, Aetherschwefelsäure aus Alkohol und Schwefelsäure gebildet wird, lässt sich also einfach als Folge der Massenwirkung erklären; sie steht dann in einer Linie mit der lange bekannten, nicht minder auffallenden Beobachtung, dass glühendes Eisen aus Wasserdämpfen Wasserstoffgas frei macht, unter Bildung von Eisenoxyd und dass umgekehrt glühendes Eisenoxyd mit Wasserstoff wieder Wasser erzeugt.

Die Aetherbildung aus Phosphorsäure und Arseniksäure ist der vorigen ganz analog, indem diese beiden Säuren mit Alkohol zuerst Aethyloxyd-Phosphorsäure und -Arseniksäure erzeugen, die sich in der Wärme ebenso verhalten, wie die Aetherschwefelsäure.

Die Zersetzung, welche der Alkohol beim Erhitzen durch Fluorbor erleidet, ist leicht aus dem Bestreben des letzteren zu erklären, sich mit dem Wasser des Aethyloxydhydrats in Borfluorwasserstoffsäure und Borsäure zu zerlegen, die hierbei erzeugt werden.

Chlorzink und Chlorzinn, welche den Alkohol beim Erhitzen eben-

falls in Aether verwandeln, besitzen bei gewöhnlicher Temperatur eine kaum geringere Verwandtschaft zum Alkohol wie zum Wasser und halten denselben auch über 100° hinaus fest gebunden. Bei stärkerem Erhitzen erfolgt endlich eine Spaltung der näheren Bestandtheile des Alkohols in das flüchtigere Aethyloxyd und Wasser, welches von jenen Chloriden zurückgehalten wird.

Von den vielen anderen Theorien der Aetherbildung, welche zu verschiedenen Zeiten und von verschiedenen Chemikern aufgestellt sind, möge hier noch eine unlängst von Williamson ausgesprochene Hypothese kurz erwähnt werden, welche zu den S. 49 besprochenen Ansichten desselben über die Constitution des Alkohols und des Aethers in unmittelbarer Beziehung steht. Um die Erscheinung zu erklären, dass die Aetherschwefelsäure aus Alkohol und Schwefelsäure unter denselben Verhältnissen erzeugt wird, wo sie sich wieder zerlegt, hat Williamson zu der Hypothese seine Zuflucht genommen, dass in einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure, zwischen den näheren Bestandtheilen derselben, dem Aethyl und Wasserstoff, ein continuirlicher Platzwechsel stattfinde, und dass überhaupt in einem Aggregat von Molekülen einer Verbindung ein fortwährender Austausch der constituirenden Elemente vor sich gehe. Williamson sucht diese Ansicht durch folgendes Beispiel zu verdeutlichen, indem er sagt: „In einem Tropfen Salzsäure, von dem man sich vorstellen mag, dass er aus einer grossen Zahl von Molekülen von der Zusammensetzung HCl besteht, bleibt jedes Wasserstoffatom nicht in ruhiger Nebeneinanderlagerung neben den Chloratomen, mit denen es zuerst vereinigt war; im Gegentheil findet eine fortwährendes Wechseln des Platzes mit anderen Wasserstoffatomen Statt."

Williamson glaubt eine Bestätigung dieser Vorstellung in der bekannten Thatsache zu finden, dass schwefelsaures Kupferoxyd, mit Salzsäure gemischt, sich theilweise in Kupferchlorid und Schwefelsäure verwandelt.

Es ist nicht unschwer, die Unhaltbarkeit jener Hypothese darzuthun. Wenn nämlich in der wässerigen Salzsäure ein solcher stetiger Platzwechsel zwischen den einzelnen Wasserstoff- und Chloratomen statuirt wird, so müsste derselbe offenbar in gasförmiger Chlorwasserstoffsäure noch viel leichter von Statten gehen. Wenn wir aber von diesem Gase nicht annehmen sollen, dass darin jedes Wasserstoffatom ein Chloratom fest gebunden enthält, so möchte es schwer sein, anzugeben, wodurch sich ein Gemenge gleicher Volumina Wasserstoff und Chlor von Chlorwasserstoffsäure unterscheidet.

Wenn ferner die Bewegung der Atome die Ursache ist, dass Aetherschwefelsäure und Alkohol die Atomgruppen $C_2 h_5$ und h austauschen, wie Williamson bei seiner Auffassung von der chemischen Constitution der betreffenden Verbindungen durch folgende Gleichungen zu veranschaulichen sucht:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}SO_4}_{\text{Schwefelsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4h_5\\h\end{matrix}\right\}O}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\}SO_4}_{\text{Aetherschwefelsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}O}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\}SO_4}_{\text{Aetherschwefelsäure}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2h_5\\h\end{matrix}\right\}O}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}C_2h_5\\C_2h_5\end{matrix}\right\}O}_{\text{Aether}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}h\\h\end{matrix}\right\}SO_4}_{\text{Schwefelsäure}},$$

so bleibt es unerklärt, weshalb ein Gemenge von Alkohol und Aetherschwefelsäure keine freie Schwefelsäure enthält, und nicht nach Aether riecht, noch beim Uebergiessen mit Wasser Aether absondert. Ausserdem beweist die Thatsache, dass reine concentrirte Aetherschwefelsäure beim Erhitzen für sich in Schwefelsäure und Aether zerfällt, zur Genüge, dass es zur Aetherbildung aus jener Säure der Gegenwart von Alkohol durchaus nicht nothwendig bedarf.

Diese wenigen Betrachtungen genügen, um mit Gewissheit voraussagen zu können, dass die Hypothese von der Bewegung der Atome und des darauf fussenden Aetherbildungsprocesses eben so ephemerer Art sein wird, wie die schon oben beleuchtete Aether-, Alkohol- und Säuretheorie, welche mit jener im genauesten Zusammenhange steht, und die gleichwohl von vielen Chemikern gegenwärtig adoptirt worden ist. Aus diesem Grunde habe ich geglaubt, jene Hypothese hier etwas ausführlicher beleuchten zu müssen, als sie ihrem Werthe nach eigentlich verdient.

Der käufliche Aether ist selten rein, sondern enthält gewöhnlich noch etwas Alkohol und Wasser, welche Beimengungen jedoch in den meisten Fällen unerheblich sind. Der reine Aether muss vollkommen neutral sein, keinen fremdartigen Geruch und Geschmack besitzen und auf einem Schälchen bei gewöhnlicher Temperatur der Luft schnell verdampfen, ohne einen wässerigen nach Weinöl riechenden Rückstand zu hinterlassen. Ein in einer graduirten Röhre abgemessenes Volumen darf sich in nicht weniger als neun Volumen Wasser lösen. Ist nämlich der Aether alkoholhaltig, so löst er sich leichter im Wasser.

Der Aether ist ein sehr geschätztes Arzneimittel, und wird sowohl äusserlich wie innerlich verwandt. Auch in Gasform fand derselbe vor einigen Jahren eine ausgedehnte Anwendung, in Folge seiner Eigenschaft, mit atmosphärischer Luft eingeathmet, vorübergehend die Nerventhätigkeit zu lähmen und Bewusstlosigkeit herbeizuführen. In neuerer Zeit ist er durch das kräftiger und weniger nachtheilig wirkende Chloroform verdrängt.

Wie schon oben erwähnt, ist der Aether mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. Solche Gemenge besitzen gewöhnlich den Geruch und Geschmack des flüchtigeren Aethers. Mehrere dieser Mischungen, z. B. von

2 Thle. starkem Alkohol und 1 Thl. Aether führen den Namen Hoffmann'sche Tropfen (*Spiritus sulfurico aethereus; Liquor anodynus; Liquor anodynus mineralis Hoffmanni* der Pharmacopöen). Früher bereitete man dieses im Publicum in so grossem Ansehen stehende Arzneimittel durch Destillation von 2 Thln. Alkohol mit 1 Thl. Schwefelsäure; man erhält jedoch auf diese Weise nie ein Product von constanter Zusammensetzung.

Der Aether ist ein ausgezeichnetes Auflösungsmittel für eine Menge in Wasser unlöslicher Stoffe, deren viele auch von Alkohol schwieriger aufgenommen werden. Er löst in geringer Quantität den Phosphor auf. Eine solche Auflösung, welche durch wiederholtes Schütteln von gekörntem, trocknem Phosphor mit der 60fachen Menge wasserfreiem Aether bei Ausschluss des Lichtes erhalten wird, ist ein klares, farbloses, nach Aether und Phosphor riechendes Liquidum und unter dem Namen *Aether phosphoratus* officinell. Das Präparat ist der Zersetzung sehr unterworfen und färbt sich bald gelb. Beim Verdunsten des Aethers an der Luft schiesst daraus der Phosphor in kleinen Krystallen an.

Vom Aether wird auch Schwefel in geringer Menge gelöst; die farblose Flüssigkeit schmeckt und riecht nach Schwefelwasserstoff. Ferner Jod mit brauner und Brom mit hyacinthrother Farbe, beide in reichlicher Quantität; ausserdem viele unorganische Salze, namentlich Chloride, wie Quecksilberchlorid, Eisenchlorid, Platinchlorid u. s. w., verschiedene Säuren, auch die fetten Säuren, die Fette selbst, ätherische Oele und manche Harze.

Der Aether löst Ammoniakgas in grosser Menge, weniger leicht gasförmige Chlorwasserstoffsäure, von Cyangas sein fünffaches, von ölbildendem Gas ein, von Kohlensäuregas zwei Volumen. Mit flüssiger Kohlensäure ist er in jedem Verhältniss mischbar. Chlorgas wird zwar auch in sehr grosser Menge vom Aether absorbirt, aber nicht ohne chemische Zersetzung des letzteren.

Verwandlungen des Aethers. — Reiner Aether, mit atmosphärischer Luft in Berührung, nimmt allmälig eine saure Reaction an in Folge einer partiellen Oxydation. Er soll dann sein 15faches Volumen Stickgas gelöst enthalten. Rascher erfolgt die Oxydation bei einer Temperatur von 150°. Wenn man ihn auf einen porösen Stein von der angegebenen Temperatur tropfen lässt, so verdunstet er rasch mit Verbreitung eines bläulichen Scheins und eines die Augen stark afficirenden Geruchs nach Aldehyd. Auch im Contact mit metallischem Platin oxydirt sich der Aetherdampf bei gleichzeitiger Gegenwart von atmosphärischer Luft leicht und vollständig zu Aldehyd, Essigsäure und Ameisensäure. Die oben S. 100 besprochene Lampe ohne Flamme lässt sich daher eben so gut mit Aether wie mit Alkohol speisen.

Wird Aetherdampf durch eine glühende Röhre getrieben, so entstehen verschiedene Producte, je nachdem die Röhre mehr oder weniger stark erhitzt war. Bei schwächerer Hitze, etwa bei der Temperatur, welche eine Glasröhre erträgt, zerfällt er in Aldehyd, Wasser,

Grubengas, ölbildendes Gas und einen anderen Kohlenwasserstoff von noch unbekannter Natur. In höherer Temperatur tritt kein Aldehyd auf, sondern ausser Wasser ölbildendes Gas und seine Zersetzungsproducte, nämlich Kohle und Grubengas. Ausserdem bildet sich gewöhnlich noch etwas Kohlenoxydgas, Kohlensäure und ein theerartiges Oel, welches wahrscheinlich Kohlenwasserstoffe von höherem Atomgewicht, Benzol, Naphtalin u. a. enthält. Die Eigenschaft des Aethers, durch Wärme nicht, wie der Alkohol, direct Grubengas, sondern zunächst ölbildendes zu erzeugen, welches dann durch gesteigerte Temperatur in Kohle und Grubengas zerfällt, ist die Ursache der Erscheinung, dass der Aether mit stark leuchtender, leicht russender Flamme verbrennt, während die Alkoholflamme nur wenig leuchtet. — Erhitzter Natronkalk zerlegt den Aetherdampf unter Bildung von kohlensaurem Natron geradeauf in Wasserstoff und Grubengas.

Wasserfreie Schwefelsäure wird vom Aether mit Leichtigkeit absorbirt, und es entsteht dabei einerseits schwefelsaures Aethyloxyd, andererseits Aethionsäure und Aethyloxydschwefelsäure. Auch concentrirtes Schwefelsäurehydrat nimmt in der Kälte ein gleiches Volumen Aether auf, welches durch Wasser wieder ausgeschieden wird. Beim Erwärmen vereinigen sich beide unter Bildung von Isäthionsäure.

Salpetersäure zersetzt den Aether beim Erwärmen unter Bildung von Essigsäure, Oxalsäure und Kohlensäure. — Salzsäuregas, welches in reichlicher Menge davon aufgenommen wird, soll beim Erhitzen der sauren Lösung damit Aethylchlorür erzeugen.

Chlorgas wirkt so energisch auf Aether ein, dass derselbe, wenn man ihn nicht stark abkühlt, sich damit entzündet unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Abscheidung von Kohle. Das Chlor wird anfangs in grosser Menge absorbirt, wobei sich der Aether gelb färbt. Erst später, wenn es anfängt weniger leicht aufgenommen zu werden, beginnt eine reichliche Entwicklung von Salzsäuregas, die bald so stürmisch wird, dass die Flüssigkeit aus dem Gefäss geschleudert werden würde, wenn man sie in diesem Zeitpunkt nicht mehrere Grade unter $0^0$ C. abkühlte. Mit den Salzsäuredämpfen entweicht zugleich Aethylchlorür in deutlich nachweisbarer Menge. Sobald bei ununterbrochenem Einleiten von Chlor die Entwicklung jener beiden gasförmigen Producte nachlässt, muss die Flüssigkeit gelinde erwärmt, und die Temperatur allmälig so lange gesteigert werden, bis ihr Siedepunkt $100^0$ zu überschreiten beginnt, und das Chlor zuletzt ganz unverändert hindurchgeht.

Der Aether ist alsdann in eine schwere ölartige Substanz verwandelt, die zum grössten Theile aus sogenanntem zweifach gechlorten Aethyloxyd, $C_4(H_3Cl_2)O$, besteht, mit Chloral gemengt (Malaguti). Dieses zweifach gechlorte Aethyloxyd gehört, wie sein chemisches Verhalten ausweist, nicht mehr der Aethylreihe an, sondern ist eine Verbindung des Acetyls, nämlich Acetyloxybichlorid, $(C_2H_3)^\frown C_2O\,Cl_2$. Die ge-

nauere Beschreibung dieses Körpers wird daher später unter den Acetylverbindungen Platz finden müssen.

Der, wie bemerkt, gleichzeitig erfolgenden Bildung kleiner Mengen von Chloral geht ohne Zweifel die Erzeugung von Aldehyd vorauf. Da in der ersten Periode der Einwirkung des Chlors auf Aether unter den gasförmigen Producten Aethylchlorür auftritt, und dasselbe offenbar aus Aether und Chlorwasserstoffsäure entsteht, so muss nothwendig eine dem Chloräthyl entsprechende Menge Wasser gebildet werden, welches jedoch unter den Zersetzungsproducten als solches nicht hat nachgewiesen werden können. Malaguti hat es wahrscheinlich zu machen gesucht, dass dies Wasser sogleich mit einem anderen, zuvor schon gebildeten Substitutionsproduct des Aethers, nämlich dem hypothetischen, sogenannten Halbchloräther, einfach gechlortes Aethyloxyd: $C_4(H_4Cl)O$, in chemische Wechselwirkung tritt, woraus dann Aldehyd und Chlorwasserstoffsäure resultiren; eine Zersetzung, die leicht zu erklären ist, wenn man den Halbchloräther als eine Verbindung von Acetyloxyd mit Chlorwasserstoff $= (C_2H_3)^\frown C_2O; HCl$ betrachtet, nämlich:

$$\underbrace{(C_2H_3)^\frown C_2O; HCl}_{\text{Halbchloräther}} + HO = \underbrace{HO.(C_2H_3)^\frown C_2O}_{\text{Aldehyd}} + HCl.$$

Die Bildung jener verschiedenen Producte, welche aus dem Aethyloxyd durch die Einwirkung des Chlors im zerstreuten Lichte neben dem Hauptproduct, dem zweifach gechlorten Aether, entstehen, erhält durch folgende Gleichungen eine einfache Interpretation:

$$\underbrace{(C_4H_5)O}_{\text{Aether}} + \underbrace{2\,Cl}_{\text{Chlor}} = \underbrace{(C_2H_3)^\frown C_2O; HCl}_{\text{Halbchloräther}} + \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure}}$$

$$\underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{(C_4H_5)O}_{\text{Aether}} = \underbrace{(C_4H_5)Cl}_{\text{Chloräthyl}} + \underbrace{HO}_{\text{Wasser}}$$

$$\underbrace{HO}_{\text{Wasser}} + \underbrace{(C_2H_3)\ C_2O; HCl}_{\text{Halbchloräther}} = \underbrace{HCl}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{HO.(C_2H_3)^\frown C_2O}_{\text{Aldehyd}}$$

$$\underbrace{HO.(C_2H_3)^\frown C_2O}_{\text{Aldehyd}} + \underbrace{6\,Cl}_{\text{Chlor}} = \underbrace{3\,HCl}_{\text{Salzsäure}} + \underbrace{HO.(C_2Cl_3)^\frown C_2O}_{\text{Chloral.}}$$

Die Action des Chlors, welches im zerstreuten Lichte und unter Mitwirkung von Wärme nur zwei Atome Wasserstoff im Aethyloxyd eliminirt, schreitet im directen Sonnenlicht noch weiter fort, so dass zuletzt eine Verbindung hinterbleibt, die ihrer Zusammensetzung nach als Aethyloxyd betrachtet werden könnte, worin alle fünf Wasserstoffatome durch eben so viele Chloratome ersetzt sind $= C_4Cl_5O$. Diese Verbindung ist aber als Substitutionsproduct des voraufgehenden Acetyloxybichlorids $(C_2H_3)^\frown C_2OCl_2$ anzusehen, und giebt sich auch durch ihr chemisches Verhalten als ein Glied der Acetylreihe, nämlich als Trichloracetyloxybichlorid kund, weshalb wir sie erst später unter den Acetylverbindungen näher betrachten werden.

Brom übt auf Aether eine ähnliche, jedoch nicht so energische Zersetzung aus, als das Chlor. Die anfangs hyacinthrothe Auflösung des Broms in Aether wird nach einiger Zeit farblos unter Bildung von Bromwasserstoffsäure, Aethylbromür und Bromal. Ob hierbei auch ein zweifach bromirtes Aethyloxyd (Acetyloxybibromid) entsteht, ist ungewiss.

## Verbindungen des Aethyloxyds.

Das Aethyloxyd ist ähnlich dem Wasser bald elektropositiver, bald negativer Bestandtheil seiner Verbindungen. In den zusammengesetzten Aetherarten, den Verbindungen von Sauerstoffsäuren mit Aethyloxyd, spielt es die Rolle der Basis, in dem Aethyloxyd-Kali die Rolle einer Säure.

Man nahm bis vor Kurzem an, dass das Aethyloxyd im freien Zustande der basischen Eigenschaften, mit denen es in den zusammengesetzten Aetherarten fungirt, gänzlich entbehre. Der Umstand, dass es früher nicht gelang, den Aether direct mit Säuren zu vereinigen, veranlasste Berzelius sogar zu der Annahme, es sei der Aether nicht identisch mit dem Aethyloxyd der Aethyloxydverbindungen, sondern eine isomerische Modification desselben. Vor einigen Jahren hat jedoch Wetherill entdeckt, dass wasserfreie Schwefelsäure mit reinem Aether sich unmittelbar zu schwefelsaurem Aethyloxyd vereinigt, und noch ganz vor Kurzem ist von Berthelot die interessante Entdeckung gemacht, dass benzoësaures, buttersaures und palmitinsaures Aethyloxyd sich ebenfalls aus dem Aether erzeugen, wenn derselbe mit den betreffenden Säuren in hermetisch verschlossenen Röhren auf 360⁰ bis 400⁰ erhitzt wird. Hieraus erhellt, dass der Aether allerdings basische Eigenschaften äussert, sobald er unter günstigen Bedingungen der Einwirkung von Säuren dargeboten wird. Dass derselbe bei gewöhnlicher Temperatur oder bei mässiger Wärme gegen die meisten Säuren keine Verwandtschaftskräfte zeigt, mag vorzüglich wohl darin seinen Grund haben, dass er sich mit denselben nicht mischt.

Zu den Verbindungen, in welchen das Aethyloxyd den elektronegativen Bestandtheil ausmacht, gehört muthmaasslich das bereits beschriebene Aethyloxydhydrat, ferner das Aethyloxyd-Kali und -Natron.

### Aethyloxyd-Kali.

Syn.: Kaliumäthylat. Zusammensetzung: $KO . (C_4H_5) O$.

Diese, dem Kaliumoxydhydrat vergleichbare Verbindung, in welcher das Aethyloxyd die Rolle des Hydratwassers zu spielen scheint, lässt sich nicht direct aus Aethyloxyd und Kaliumoxyd oder Kaliumoxydhydrat gewinnen. Sie entsteht aber leicht durch Auflösen von Kalium in absolutem Alkohol. Wirft man Kaliumkugeln, welche zuvor durch Abpressen zwischen Fliesspapier und momentanes Eintauchen in Alkohol von dem

8*

adhärirenden Steinöl befreit sind, nach einander in ein Gefäss, welches zu drei Viertel mit absolutem Alkohol gefüllt ist und von aussen anfangs abgekühlt werden muss, so findet auf Kosten des Hydratwassers vom Alkohol eine lebhafte Entwickelung von Wasserstoffgas Statt, welches sich nicht entzündet, wenn das Gefäss unvollkommen geschlossen gehalten wird, und man erhält eine stark alkalisch reagirende dickliche Flüssigkeit, welche zuletzt auch beim gelinden Erwärmen nur schwierig noch mehr Kalium auflöst. Sie erstarrt dann nach dem Erkalten zu einer farblosen Krystallmasse von Aethyloxyd-Kali, welche im Vacuum über Schwefelsäure von dem adhärirenden unzersetzten Alkohol leicht befreit werden kann.

Das Aethyloxyd-Kali hält sich in geschlossenen Gefässen und auch beim mässigen Erwärmen unverändert. Bei einer den Kochpunkt des Alkohols übersteigenden Temperatur bräunt es sich, wie es scheint unter Bildung von Aldehydharz, wahrscheinlich in Folge von Sauerstoffabsorption aus der Luft. Durch Wasser wird es zerlegt in Kalihydrat und Alkohol.

Es ist ein ausgezeichnetes Mittel zur Darstellung verschiedener Aethyloxydverbindungen, die zum Theil auf einem anderen Wege noch nicht haben hervorgebracht werden können.

Wie schon oben S. 106 erwähnt, erhält man durch Erhitzen von Aethyloxyd-Kali mit Jodäthyl Aether und Jodkalium. Auf gleiche Weise entstehen durch Zersetzung des Aethyloxyd-Kali mit den Jodüren anderer Aetherradicale den zusammengesetzten Aetherarten analoge Verbindungen, z. B. aus Aethyloxyd-Kali und Jodmethyl das Aethyloxyd-Methyloxyd $(C_4H_5)O . (C_2H_3)O$; ebenso das Aethyloxyd-Amyloxyd u. a.

Ob die Flüssigkeit, welche man durch Auflösen von geschmolzenem Kalihydrat in absolutem Alkohol erhält, Aethyloxyd-Kali enthält, ist ungewiss und nicht wahrscheinlich.

Ein Aethyloxyd-Natron von sehr ähnlichen Eigenschaften, wie die Kaliverbindung, entsteht durch Auflösen von Natrium in absolutem Alkohol. Es ist ebenfalls krystallisirbar und erleidet durch die Jodüre der Aetherradicale die nämliche Metamorphose.

Trotz der grossen Verwandtschaft des Baryumoxyds zum Wasser gelingt es nicht, dem Alkohol durch jenes sein Hydratwasser zu entziehen. Ein Aethyloxyd-Baryt ist, wie die Verbindungen von Aethyloxyd mit anderen Metalloxyden, noch unbekannt.

## Verbindungen des Aethyloxyds mit Sauerstoffsäuren.

Das Aethyloxyd vereinigt sich theils direct, theils indirect mit den Sauerstoffsäuren und erzeugt damit neutrale salzartige Verbindungen, sogenannte zusammengesetzte Aetherarten. Sie sind mit Wasser nicht oder wenig mischbar, meist flüssige flüchtige Körper von ätherartigem Geruch, und unterscheiden sich demnach hinsichtlich dieser physika-

lischen Eigenschaften sehr auffallend von den unorganischen Sauerstoffsalzen. Auch in ihrem chemischen Verhalten zeigen sie sich von diesen in mehrfacher Hinsicht verschieden, namentlich darin, dass sie den Austausch ihrer Säuren gegen andere stärkere Säuren nicht gestatten; z. B. kohlensaures oder essigsaures Aethyloxyd gehen durch Behandlung mit Schwefelsäure nicht in schwefelsaures Aethyloxyd über. Die zusammengesetzten Aetherarten scheinen demnach die Base und Säuren viel inniger verbunden zu enthalten, wie die gewöhnlichen Salze; denn auch die Base, das Aethyloxyd, lässt sich nicht so leicht wie die Basen der normalen Salze durch andere stärkere Basen ausscheiden. Die vorhin genannten Aetherarten können bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit mit concentrirter wässeriger Kalilauge in Berührung sein, ohne kohlensaures oder essigsaures Kali zu geben. Hierbei ist allerdings der Umstand zu berücksichtigen, dass die meisten zusammengesetzten Aether sich mit wässeriger Kalilauge nicht mischen; allein auch die gemengten kalten alkoholischen Lösungen beider bleiben ohne Einwirkung auf einander. Erst beim Kochen erfolgt Zersetzung, indem das Aethyloxyd sich in Form von Aethyloxydhydrat, Alkohol ausscheidet, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt und abdestillirt werden kann; im Rückstande findet sich das Kalisalz derjenigen Säure, welche mit dem Aethyloxyd zuvor verbunden war.

Dieses Verhalten ist es vorzüglich, welches uns berechtigt, die zusammengesetzten Aetherarten trotz ihrer mehrfach abweichenden Eigenschaften den unorganischen Sauerstoffsalzen anzureihen. Der früher gegen diese Annahme hin und wieder erhobene Einwand, dass sie sich nicht wie jene aus ihren näheren Bestandtheilen, nämlich Aethyloxyd und den Säuren, direct erzeugen liessen, ist durch die oben (S. 115) erwähnten neuesten Beobachtungen von Berthelot beseitigt.

Gewöhnlich dient der Alkohol als Material zur Darstellung der zusammengesetzten Aetherarten, und zwar erhält man dieselben daraus theils unmittelbar durch blosses Erhitzen mit denjenigen Säuren, welche ätherificirt werden sollen, für sich oder bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefelsäure, welche wahrscheinlich durch Bildung von Aethyloxydschwefelsäure den Process unterstützt, theils durch Sättigen der alkoholischen Säurelösungen mit Salzsäuregas, theils durch trockne Destillation eines Gemenges von äthyloxydschwefelsaurem Salz mit einem Salz der zu ätherificirenden Säure.

Ausser den neutralen zusammengesetzten Aetherarten existirt noch eine zweite Classe von Aethyloxydverbindungen, die Aethersäuren, welche, wie schon dieser Name ausdrückt, saure Eigenschaften besitzen, und die sich als Verbindungen einer zusammengesetzten Aetherart mit dem Hydrat der nämlichen Säure, welche in jener vorhanden ist, betrachten lassen. Als Prototyp dieser Körperclasse möge die zuerst bekannt gewordene und am sorgfältigsten untersuchte Aethyloxydschwefelsäure, $HO . SO_3 + C_4H_5O . SO_3$ gelten. In dieser und ähnlichen Säuren

kann das basische Wasseratom der Säure durch Metalloxyde ersetzt werden, und man erhält dadurch neutrale Salze, wahre Doppelsalze, in jenem Falle von schwefelsaurem Aethyloxyd und schwefelsaurem Metalloxyd, worin sich das Metalloxyd durch doppelte Zersetzung eben so leicht wie in den gewöhnlichen unorganischen Sauerstoffsalzen gegen ein anderes austauschen lässt. Nicht so leicht gelingt es, auch das Aethyloxyd durch ein Metalloxyd zu substituirten. Aethyloxydschwefelsaures Kali z. B. erträgt anhaltendes Kochen mit Kalilauge, ohne, wie man vermuthen sollte, in schwefelsaures Kali und Alkohol zu zerfallen.

Die Aethersäuren zeigen darin eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit den neutralen zusammengesetzten Aetherarten, dass sie den Austausch der Säure gegen eine andere durch doppelte Zersetzung eben so wenig gestatten. Obgleich sie im Allgemeinen im freien Zustande und namentlich in verdünnter Lösung sehr unbeständig sind, einige derselben sogar in dem Grade, dass es nicht gelingt, sie ohne weitere Zersetzung aus ihren Salzen abzuscheiden, so enthalten sie doch die einfachen Säureatome in so eigenthümlicher Verbindungsweise, dass letztere darin durch die gewöhnlichen Agentien nicht mehr angezeigt werden. Die Aethyloxydschwefelsäure z. B. giebt auf Zusatz von Chlorbaryum oder von Bleisalzen keine Fällung von schwefelsaurem Baryt oder Bleioxyd. — Die Aethersäuren bilden fast ohne Ausnahme im Wasser lösliche, zum Theil leicht krystallisirbare Salze.

Nicht alle Säuren scheinen fähig zu sein, Aethersäuren zu bilden, sondern vorzugsweise nur diejenigen, welche besondere Neigung haben, saure Salze zu bilden, und die deshalb von vielen Chemikern für zweibasisch gehalten werden, indem sie das Atomgewicht derselben doppelt so hoch annehmen, als gewöhnlich geschieht. Zu diesen Säuren gehören die Schwefelsäure, Kohlensäure, Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure und andere.

Ueber die chemische Constitution der Aethersäuren und ihrer Salze sind die Ansichten der Chemiker getheilt. Diejenigen, welche die eben genannten Säuren als zweibasische ansehen, betrachten die äthersauren Salze als einfache neutrale Salze, worin das eine Basisatom Aethyloxyd, das zweite ein Metalloxyd ist. Nach der gewöhnlicheren Vorstellungsweise, nämlich derer, welche die Schwefelsäure, Kohlensäure u. s. w. für einbasische Säuren halten, sind die äthersauren Salze Doppelsalze, so das ätherschwefelsaure Kali, ein Doppelsalz von schwefelsaurem Aethyloxyd und schwefelsaurem Kali, $KO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3$, worin das Kali durch andere Basen substituirbar ist. Der ersten Auffassung entsprechend würde die rationelle Zusammensetzung des genannten Salzes durch die Formel: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ KO \end{matrix}\right\} S_2O_6$ auszudrücken sein. Ich gebe der anderen, als der einfacheren Betrachtungsweise, den Vorzug, um so mehr, da bis jetzt überhaupt kein Grund zur Annahme vorliegt, dass die Schwefelsäure u. a. eine zweibasische Säure sei.

## Schwefelsaures Aethyloxyd.

Syn. Schwefelsäureäther. Von Wetherill entdeckt. — Zusammensetzung: $C_4H_5O.SO_3$. Das schwefelsaure Aethyloxyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von scharfem, brennendem Geschmack und dem Pfeffermünzöl ähnlichem Geruch, schwerer als Wasser, damit nicht mischbar; doch wird es, namentlich in der Wärme, leicht davon zersetzt. Mit Aether und Alkohol mischt es sich in jedem Verhältnisse. Auf Papier bewirkt es einen nach einiger Zeit wieder verschwindenden Fettflecken. Sein specif. Gewicht beträgt 1,120. Der Siedepunkt scheint über 140° C. zu liegen. Es ist schwer, diesen Körper unzersetzt zu destilliren. Wenn man denselben in einer flachen Retorte in einem Strome von Kohlensäure erhitzt, so geht ein kleiner Theil zwischen 110° — 120° in farblosen Oeltropfen über. Sobald die Temperatur auf 130° — 140° gesteigert wird, tritt Zersetzung ein, die Flüssigkeit schwärzt sich, und schweflige Säure nebst Alkoholdämpfen, später auch ölbildendes Gas werden frei. Es ist möglich, dass der Aether aus einer zweischenkligen, an beiden Enden zu einer Kugel erweiterten Glasröhre, die zuvor evacuirt und dann hermetisch verschlossen ist, bei niederer Temperatur, etwa bei 100°, ohne Zersetzung destillirt werden kann.

Das schwefelsaure Aethyloxyd bildet sich direct aus seinen näheren Bestandtheilen, nämlich durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreien Aether, ebenfalls auch auf absoluten Alkohol. Man leitet den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure, wie man sie durch gelindes Erhitzen von Nordhäuser Vitriolöl erhält, in einen mit Kältemischung umgebenen Kolben, der reinen Aether enthält. In dem Maasse, als dieser sich mit Schwefelsäure sättigt, verdickt sich derselbe und erlangt zuletzt Syrupsconsistenz. Die Masse wird dann mit dem gleichen Volumen Aether und dem vierfachen Volumen Wasser geschüttelt, worauf zwei Flüssigkeitsschichten entstehen, eine obere, welche das neutrale schwefelsaure Aethyloxyd in Aether gelöst enthält, und eine saure schwerere, aus wässeriger Schwefelsäure, schwefliger Säure, Aethionsäure und Aetherschwefelsäure bestehend. Die obere Schicht wird zur Entfernung der schwefligen Säure zuerst mit Kalkmilch geschüttelt, dann mit Wasser gewaschen, filtrirt und destillirt. Der Aether geht hierbei über und lässt das schwefelsaure Aethyloxyd in der Retorte zurück. Ausser einer Spur von Aether enthält dasselbe dann noch etwas Säure beigemengt, von der Zersetzung eines kleinen Theils des schwefelsauren Aethyloxyds herrührend, welche durch das von dem Aether aufgelöste Wasser beim Erwärmen verursacht ist. Um es von der Säure zu befreien, wäscht man es in einer Schale mit etwas kaltem Wasser, dessen letztere Antheile zunächst durch Betupfen mit Filtrirpapier, und dann durch Trocknen im luftleeren Raume über Schwefelsäure entfernt werden. Der so bereitete Schwefelsäureäther ist ziemlich rein und enthält

nur Spuren von Säure, die auf das Resultat der Analyse nicht erheblich influiren.

Wie schon erwähnt, erleidet das schwefelsaure Aethyloxyd durch Wasser in der Kälte langsam, in der Wärme sehr rasch eine Zersetzung. Es verschwindet, wenn man es mit heissem Wasser von Zeit zu Zeit schüttelt, vollständig, und verwandelt sich dabei in Alkohol und eine Mischung von gleich viel Aetherschwefelsäure und Isäthionsäure, der noch kleine Mengen, wahrscheinlich durch secundäre Zersetzung entstandener Methionsäure beigemengt sind. Wenn von der Bildung der letzteren abgesehen wird, so lässt sich jene Umwandlung durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{4\,(C_4H_5O\,.\,SO_3)}_{\text{Schwefelsaures Aethyloxyd}} + 4\,HO = \underbrace{2\,(C_4H_5O\,.\,HO)}_{\text{Alkohol}}$$

$$+ \underbrace{(HO\,.\,SO_3 + C_4H_5O\,.\,SO_3)}_{\text{Aetherschwefelsäure}} + \underbrace{(HO\,.\,C_4H_5O_2S_2O_5)}_{\text{Isäthionsäure.}}$$

Das schwefelsaure Aethyloxyd absorbirt in der Kälte Chlorgas mit grüner Farbe, ohne jedoch davon zersetzt zu werden. Auch von Schwefelwasserstoff wird es in der Kälte nicht verändert. Mit Kaliumsulfhydrat verwandelt es sich geradeauf in Aethylsulfhydrat und schwefelsaures Kali: $C_4H_5O\,.\,SO_3 + KS\,.\,HS = C_4H_5S\,.\,HS + KO\,.\,SO_3$. Es löst sich in rauchender Salpetersäure unverändert auf und wird von Wasser wieder ausgeschieden. Wenn man alsdann die Flüssigkeit durch Kalilauge genau neutralisirt und erwärmt, so entsteht salpetrigsaures Aethyloxyd und schwefelsaures Kali. — Auf gleiche Weise mit Salzsäure und Kali behandelt, destillirt ein in Wasser untersinkendes, nach Aepfeln riechendes Oel über von nicht näher ermittelter Zusammensetzung.

Mit den Namen „schweres Weinöl, ätherschwefelsaures Weinöl und schwefelsaures Aethyloxyd-Aetherol" ist ein in Wasser untersinkendes ölartiges Liquidum belegt, welches durch trockne Destillation der entwässerten äthyloxydschwefelsauren Salze erhalten ist, sowie bei der Aetherbereitung (aus Alkohol und Schwefelsäure) übergeht, wenn die saure Mischung sich zu schwärzen und schweflige Säure zu entbinden beginnt. Derselbe Körper entsteht, nach früheren Beobachtungen von Magnus, auch bei der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Aether unter denselben Bedingungen, wo sich, nach den späteren Beobachtungen Wetherill's, schwefelsaures Aethyloxyd erzeugt. Jenes schwere Weinöl unterscheidet sich von dem schwefelsauren Aethyloxyd dadurch, dass es beim Erwärmen mit Wasser oder Alkalien ausser Aetherschwefelsäure (und wahrscheinlich auch Isäthionsäure) noch ein leichtes Oel, das sogenannte leichte Weinöl, abscheidet, welches aus einem Gemenge von wenigstens zwei verschiedenen isomeren und mit dem ölbildenden Gase polymeren Kohlenwasserstoffen besteht.

Es ist im höchsten Grade wahrscheinlich, dass das schwere Weinöl, welches man für eine feste chemische Verbindung von der Zusammensetzung $C_4H_5O . SO_3 + C_4H_4SO_3$ angesehen hat, nichts als ein Gemenge von schwefelsaurem Aethyloxyd und jenen schwer flüchtigen Kohlenwasserstoffen ist. Die mit dieser Annahme im scheinbaren Widerspruch stehende Beobachtung, dass das schwefelsaure Weinöl unverändert destillirbar ist, während das schwefelsaure Aethyloxyd sich bei der Destillation leicht zerlegt, möchte dadurch zu erklären sein, dass letzteres im Weinöl mit flüchtigen Kohlenwasserstoffen gemengt ist, mit denen es gemeinsam verdampft.

Balard hat schon (Ann. de Chim. et de Phys. [3.] T. XII, p. 324 ff.) auf die grosse Aehnlichkeit des einen jener Kohlenwasserstoffe mit demjenigen aufmerksam gemacht, welche man durch Zersetzung von Amyloxydhydrat durch Schwefelsäure erhält, und es mit erheblichen Argumenten wahrscheinlich zu machen gesucht, dass jene ihre Entstehung dem Fuselölgehalt des käuflichen Spiritus verdanken. Die abweichenden Angaben von Magnus und Wetherill über die Natur der flüchtigen Producte der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Aether, haben ohne Zweifel ihren Grund darin, dass Ersterer einen aus fuselölhaltigem Alkohol bereiteten Aether *), Letzterer reinen Aether benutzt hat. Da das aus amyloxydhydrathaltigem Spiritus bereitete äthyloxydschwefelsaure Kali nothwendiger Weise amyloxydschwefelsaures Salz beigemengt enthält, so ist leicht erklärlich, dass durch Destillation eines solchen Gemenges ebenfalls schweres Weinöl entsteht (Marchand). Es wäre zu prüfen, ob amyloxydfreies äthyloxydschwefelsaures Kali reines schwefelsaures Aethyloxyd giebt.

## Aethyloxydschwefelsäure.

Syn.: Aetherschwefelsäure, Schwefelweinsäure, zweifach schwefelsaures Aethyloxyd.

Zusammensetzung: $HO . SO_3 + C_4H_5O . SO_3$.

Es ist schon mehrfach erwähnt, dass beim Vermischen von Alkohol und Schwefelsäure eine neue Säure entsteht, die Aethyloxydschwefelsäure, welche die Elemente von 1 Atom absolutem Alkohol und 2 Atomen wasserfreier Schwefelsäure enthält.

Dieselbe bildet in möglichst concentrirtem Zustande, wie man sie durch Abdampfen der wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure erhält, eine klare dickliche Flüssigkeit von 1,315 specif. Gewicht. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack, und treibt die Kohlensäure sowie die schweflige Säure aus ihren Verbindungen aus. Sie ist sehr unbe-

---

*) Nach neueren Angaben von Williamson geht beim Kochen einer Mischung von Alkohol und Amyloxydhydrat mit Schwefelsäure ausser Aether eine chemische Verbindung von Amyloxyd-Aethyloxyd über.

ständig, in concentrirtem Zustande jedoch weniger, als in verdünnter wässeriger Lösung. Die concentrirte Säure zerlegt sich beim Erhitzen in Schwefelsäurehydrat ($HO . 2SO_3$) und Aether, die verdünnte in wässerige Schwefelsäure und Alkohol. Dieselbe Veränderung erleidet letztere nach und nach von selbst schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft. Es ist deshalb sehr schwer, die Säure in concentrirtem Zustande völlig rein zu erhalten.

Die Darstellung der Aethyloxydschwefelsäure geschieht am besten durch Vermischen gleicher Gewichtstheile concentrirter Schwefelsäure und möglichst starken Alkohols auf die Weise, dass man letzteren langsam auf die in einer flachen Porzellanschale befindliche Säure fliessen lässt und dann die beiden Flüssigkeitsschichten rasch durcheinander rührt. Hierbei erfolgt mit dem geringsten Verlust an Alkohol eine Temperaturerhöhung auf 80 bis 90° C., welche der Bildung der Aethyloxydschwefelsäure nicht, wie man früher glaubte, hinderlich, sondern im Gegentheil förderlich ist. In der so erhaltenen stark sauren Flüssigkeit, welche nun ausser der gebildeten Aethersäure noch unveränderte Schwefelsäure und Alkohol enthält, soll sich noch mehr von jener erzeugen, wenn man sie noch heiss an einen 80—90° warmen Ort stellt und 24 Stunden bei dieser Temperatur erhält. Nachdem sie später erkaltet ist, mischt man sie mit der Vorsicht, dass keine erhebliche Erwärmung eintritt, mit dem mehrfachen Volumen Wasser und neutralisirt mit geschlämmtem kohlensauren Baryt. Hierdurch wird die freie Schwefelsäure in unlöslichen schwefelsauren Baryt verwandelt; die äthyloxydschwefelsaure Baryterde dagegen bleibt in Lösung und wird am besten durch Decantation von jenem schweren Niederschlag getrennt. Die völlig neutrale Lösung dieses Salzes verträgt nicht die Siedhitze, ohne in schwefelsauren Baryt und Alkohol zu zerfallen. Nachdem man sie aber durch Zusatz von wenig Barytwasser schwach alkalisch gemacht hat, kann man sie ohne Veränderung beinahe bis zur Krystallisation einkochen. Gewöhnlich scheidet sich anfangs dabei noch etwas kohlensaurer Baryt aus, der als doppelt kohlensaurer Baryt darin enthalten war. Wenn die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erhalten hat, dampft man sie zweckmässig im Wasserbade bis zur Krystallisation weiter ein. Die durch Auspressen zwischen Fliesspapier von der Mutterlauge und etwa darin vorhandenen fremdartigen Beimengungen befreiten Krystalle werden wieder in Wasser gelöst, und dann die Flüssigkeit genau mit so viel vorher verdünnter reiner Schwefelsäure versetzt, als erforderlich ist, um allen Baryt in unlöslichen schwefelsauren Baryt zu verwandeln. Ein etwaiger kleiner Ueberschuss von Schwefelsäure kann durch Zusatz von Barytwasser wieder entfernt werden. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte saure Lösung enthält nun die Aethyloxydschwefelsäure, welche, da sie sich beim Erwärmen so leicht zerlegt, im Vacuum über Schwefelsäure concentrirt werden muss. — Statt des Barytsalzes kann man sich auch ebenso gut der Bleiverbindung

zur Darstellung der freien Säure bedienen, indem man das Blei durch Schwefelwasserstoff ausfällt.

Hinsichtlich der Bildung von Aethyloxydschwefelsäure ist noch zu bemerken, dass dieselbe auch durch directe Vereinigung von Schwefelsäure mit dem Aethyloxyd erfolgt. Wie schon oben (S. 119) erwähnt, tritt sie, bei der Darstellung des schwefelsauren Aethyloxyds aus wasserfreier Schwefelsäure und Aether als Nebenproduct auf. Ferner bildet sie sich neben Isäthionsäure durch Zersetzung des schwefelsauren Aethyloxyds mit Wasser*). Auch durch Erwärmen von concentrirtem Schwefelsäurehydrat mit Aether soll sich dieselbe neben anderen Producten erzeugen.

Die Aethyloxydschwefelsäure ist, obgleich sehr unbeständig, doch eine starke Säure. Ihre Salze, welche sich leicht sowohl durch Neutralisiren der Säure mit Metalloxyden oder den kohlensauren Verbindungen derselben, wie durch doppelte Zersetzung aus dem Baryt-, Kalk- oder Bleisalz darstellen lassen, sind ohne Ausnahme in Wasser, zum Theil auch in Alkohol löslich. Sie sind fast alle krystallisirbar; die Krystalle besitzen meist einen perlmutterartigen Fettglanz und fühlen sich fettig an. Die meisten Salze, welche Krystallwasser enthalten, verlieren dasselbe leicht, andere halten es hartnäckiger zurück und lassen es nicht ohne weitere Zersetzung fahren. Die wenigsten Salze vertragen selbst in mässig concentrirter neutraler Lösung Siedetemperatur; sie zerfallen dann leicht in schwefelsaures Salz, freies Schwefelsäurehydrat und Alkohol. Diese Zersetzung wird durch einen Gehalt der Salzlösung an freier Säure wesentlich beschleunigt, dagegen durch etwas freies oder kohlensaures Alkali verhindert. Aethyloxydschwefelsaures Kali, welches, wenn völlig neutral, beim Kochen selbst der verdünnten Lösung sehr leicht sich im obigen Sinne zerlegt, lässt sich nach Zusatz von wenig kohlensauren Kali über freiem Feuer ohne Zersetzung fast bis zur Trockne eindampfen. — Die trockenen, von Krystallwasser befreiten Salze geben bei der trocknen Destillation schweres Weinöl (schwefelsaures Aethyloxyd?), ölbildendes Gas, schweflige Säure und Kohlensäure aus, während schwefelsaures Salz, freie Schwefelsäure und Kohle zurückbleiben. Die wasserhaltigen festen Salze liefern dabei stets Alkohol. Durch Destillation der Salze mit Schwefelsäurehydrat erhält man Aethyloxyd, mit verdünnter Schwefelsäure statt dessen Alkohol.

Die Leichtigkeit, womit die äthyloxydschwefelsauren Salze Aethyloxyd ausgeben, macht sie zu einem schätzbaren Material zur Darstellung

---

*) Die in vielen Lehrbüchern sich findende Angabe, dass durch Zersetzung des sogenannten schweren Weinöls reine Aethyloxydschwefelsäure erhalten werde, würde, wenn es sich bestätigt, dass jenes Weinöl ein Gemenge von schwefelsaurem Aethyloxyd und schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen ist, nach den Beobachtungen von Wetherill, dahin zu berichtigen sein, dass die durch Wasser daraus abgeschiedene Säure ein Gemenge von Aethyloxydschwefelsäure und Isäthionsäure ist.

vieler flüchtigen Aethyl- und Aethyloxydverbindungen. Innige Gemenge von gleichen Atomgewichtsmengen trocknen ätherschwefelsauren Kalis und dem Salz einer solchen Sauerstoffsäure, welche mit Aethyloxyd eine leicht flüchtige, in höherer Temperatur beständige zusammengesetzte Aetherart giebt, z. B. essigsaures Kali, der trockenen Destillation unterworfen, zerlegen sich in neutrales schwefelsaures Kali und essigsaures Aethyloxyd: $(KO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3) + KO.C_4H_3O_3 = 2(KO.SO_3) + C_4H_5O.C_4H_3O_3$. Auf gleiche Weise lassen sich auch die meisten Haloidverbindungen des Aethyls, namentlich Cyanäthyl und Schwefelcyanäthyl mit Leichtigkeit darstellen, wenn man Cyankalium oder Schwefelcyankalium mit einer äquivalenten Gewichtsmenge eines ätherschwefelsauren Salzes erhitzt.

Aethyloxydschwefelsaures Kali: $KO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3$, erhält man am besten durch Fällung der wässerigen Lösung des Kalk-, Baryt- oder Bleisalzes mit kohlensaurem Kali. Die von den unlöslichen kohlensauren Verbindungen abfiltrirte oder durch Decantation getrennte neutrale Salzlösung lässt sich nach Zusatz von wenigen Tropfen kohlensauren Kalis über freiem Feuer zur Krystallisation verdampfen. Ohne die Gegenwart von freiem Alkali würde sie sich beim Kochen leicht zerlegen. Doch verträgt sie, wenn vollkommen neutral, Abdampfen im Wasserbade ohne Veränderung. Das Salz krystallisirt aus der heissen gesättigten, oder durch langsames Verdunsten der mässig concentrirten Lösung an einem warmen Orte, im ersten Falle in glänzenden, der Borsäure ähnlichen, fettig anzufühlenden Schuppen, im letzteren Falle in grossen durchsichtigen Tafeln des 2- und 1gliedrigen Systems. Beide enthalten kein Krystallwasser, sie sind luftbeständig und nicht ohne Zersetzung schmelzbar. — Es besitzt einen süsslich salzigen, kühlenden Geschmack. 100 Thle. Salz lösen sich in 80 Thln. Wasser von 17° C. Von kochendem Wasser bedarf es einer viel geringeren Quantität. Es löst sich ebenfalls in gewöhnlichem Weingeist, aber nicht in absolutem Alkohol und Aether.

Aethyloxydschwefelsaures Natron, $NaO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 2HO$, auf dieselbe Weise wie das Kalisalz erhalten, krystallisirt in durchsichtigen glänzenden, breiten, sechsseitigen Tafeln, die an der Luft verwittern. Die Salzlösung hat grosse Neigung zu effloresciren, und es ist daher schwer, grosse regelmässige Krystalle zu erhalten. Dieselben verlieren im Vacuum über Schwefelsäure ihr Krystallwasser leicht, ebenfalls beim Erhitzen in einem trocknen Luftstrom bis gegen 70° C. Ueber 80° schmilzt das wasserhaltige Salz zu einer klaren Flüssigkeit. Wenige Grade über 100° C. tritt Zersetzung ein. 100 Thle. trocknes Salz lösen sich in 61 Thln. Wasser von 17° C. unter Erzeugung von Kälte. Auch in Alkohol ist es löslich. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung schiesst eine Verbindung des Salzes mit Alkohol an, von der aus der kalten Mutterlauge durch Vermischen mit Aether noch mehr als krystalli-

nisches Pulver sich abscheidet, welches indess beim Auswaschen mit Aether an diesen seinen Alkoholgehalt abgiebt.

Aethyloxydschwefelsaures Ammoniumoxyd, $H_4NO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3$, schiesst aus der sehr concentrirten, stark efflorescirenden Lösung in wasserfreien, grossen durchsichtigen Krystallen an, die schon bei 62° ohne Gewichtsverlust schmelzen. Erst bei 108° beginnt Zersetzung. Es ist in Wasser in grosser Menge, und auch in Alkohol und Aether löslich.

Aus der wässerigen Lösung einer Mischung von 6 Thln. des Ammoniaksalzes und 7 Thln. Kalisalz scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten ein Doppelsalz ab, bestehend aus 1 At. des ersteren und 2 At. des letzteren, welches bei 120° ausser den gewöhnlichen Zersetzungsproducten Blausäure entwickelt (Marchand).

Das zwei Atome Krystallwasser enthaltende Lithionsalz ist dem Natronsalz sehr ähnlich.

Aethyloxydschwefelsaure Baryterde, $BaO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 2HO$. Dieses Salz, dessen Darstellung S. 122 beschrieben ist, krystallisirt in durchsichtigen quadratischen Tafeln, die sich an der Luft nicht verändern, aber im Vacuum über Schwefelsäure, sowie bei 55° in einem trocknen Luftstrome ihr Krystallwasser verlieren. Das trockne Salz erleidet wenige Grade über 100° die gewöhnliche Zersetzung der ätherschwefelsauren Salze. Es ist in einer beinahe gleichen Gewichtsmenge Wasser von 17° löslich.

Obige Krystalle, gelinde erwärmt, erleiden durch Chlorgas eine Zersetzung, in Folge deren ein durchdringend riechender und die Augen stark angreifender chlorhaltiger Körper in Oeltropfen sich abscheidet (Wöhler und Liebig).

Aethyloxydschwefelsaurer Strontian, $SrO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3$, krystallisirt ohne Wasser; zersetzt sich beim Kochen selbst der sehr verdünnten Lösung ungemein leicht.

Aethyloxydschwefelsaurer Kalk, $CaO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 2HO$, wird, ähnlich dem Barytsalz, durch Neutralisation der rohen mit freier Schwefelsäure gemengten, zuvor verdünnten Aetherschwefelsäure mit kohlensaurem Kalk oder Kalkhydrat erhalten. Bei Gegenwart von etwas freiem Aetzkalk in der vom schwefelsauren Kalk abfiltrirten Lösung kann dieselbe ohne Gefahr der Zersetzung rasch bis zur Syrupsconsistenz abgedampft werden. Hierbei scheidet sich noch ein Theil Gyps aus. Man filtrirt deshalb die heisse concentrirte Salzlösung und lässt sie dann bei gelinder Wärme krystallisiren. Das Salz schiesst in perlglänzenden, dünnen, vier- und achtseitigen Tafeln an, die nach der Tafelfläche spaltbar sind. Dieselben sind luftbeständig, verwittern aber und werden undurchsichtig in Folge des Verlustes an Krystallwasser, wenn man sie in's Vacuum über Schwefelsäure bringt. Das trockne Salz bleibt ohne zu schmelzen bei 100° C. unverändert; erst bei 110° C. erfolgt Zersetzung, indem zuerst reiner Aether, hernach, bei gesteigerter Tempera-

tur, Weinöl übergeht. 100 Thle. desselben bedürfen die gleiche Gewichtsmenge Wasser von + 8° C., 80 Thle. Wasser von 17° C., und 63 Thle. von 30° C. zur Lösung.

Aethyloxydschwefelsaure Magnesia, $MgO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 4HO$, wird am besten durch doppelte Zersetzung des Kalk- oder Barytsalzes mit schwefelsaurer Magnesia erhalten. Es krystallisirt in quadratischen Tafeln oder vierseitigen Prismen im Vacuum über Schwefelsäure, welche bei 80° die Hälfte ihres Krystallwassers, bei 90° den ganzen Gehalt desselben verlieren. Es ist sehr leicht in Wasser löslich und in wässeriger Lösung durch Wärme sehr zersetzbar. Aether und Alkohol lösen es nicht.

Aethyloxydschwefelsaures Bleioxyd, $PbO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 2HO$, krystallisirt bei vorsichtigem Abdampfen der Lösung, welche man durch Neutralisation der rohen Aetherschwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd und Abfiltriren von dem ungelösten schwefelsauren Bleioxyd erhält, in grossen durchsichtigen Tafeln des 2- und 2gliedrigen Systems, die im Vacuum über Schwefelsäure leicht ihr Krystallwasser verlieren. Durch Wärme lässt sich dasselbe nicht ohne Zersetzung des Salzes austreiben. Schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft und in verschlossenen Gefässen beginnt das Salz sich zu verändern und Aether nebst Weinöl auszugeben, wovon es stets angenehm ätherartig riecht. Es soll unter allen Salzen beim Erhitzen, besonders nachdem es mit Aetzkalk gemischt ist, das meiste Weinöl liefern. Es ist auch in Alkohol löslich und wird daraus durch Aether gefällt; seine wässerige Lösung reagirt sauer.

Ein basisches Bleisalz, $PbO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + PbO$, entsteht durch Digestion des neutralen Salzes mit frisch gefälltem kohlensauren Bleioxyd. Es ist in Wasser und Alkohol löslich, reagirt neutral, zieht Kohlensäure aus der Luft an unter Ausscheidung von kohlensaurem Bleioxyd. Es ist nicht krystallisirbar, sondern trocknet zu einer festen, kein Wasser enthaltenden amorphen Masse ein, ist viel beständiger als das neutrale Salz und liefert bei der trocknen Destillation Alkohol und Weinöl.

Aethyloxydschwefelsaures Kupferoxyd, $CuO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3 + 4HO$, wird am besten durch Fällen der wässerigen Lösung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten. Wenn man die vom unlöslichen schwefelsauren Baryt abfiltrirte blaue Lösung langsam verdampft, so krystallisirt jenes Salz in blauen achtseitigen Tafeln des zwei- und zweigliedrigen Systems. Es ist auch in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich, und wird daher aus jener Lösung durch Zusatz von Aether ausgeschieden. Es hält die 4 Atome Krystallwasser ziemlich fest gebunden; denn weder im Vacuum noch bei 100° C. verliert es an Gewicht. Versucht man stärker zu erhitzen, so erleidet das Salz unter Ausgabe von Wasser zugleich eine vollständige Zersetzung.

Aethyloxydschwefelsaures Zinkoxyd, $ZnO . SO_3 + C_4H_5O . SO_3 + 2HO$. Wässerige Aethyloxydschwefelsäure löst metallisches Zink unter Wasserstoffgasentwickelung. Besser jedoch stellt man das Salz durch doppelte Zersetzung aus dem Blei- oder Barytsalze dar. Es krystallisirt in grossen, farblosen, durchsichtigen Tafeln des zwei- und eingliedrigen Systemes. Das lufttrockne Salz verliert sein Krystallwasser leicht im Vacuum über Schwefelsäure, sowie beim Erwärmen auf $50^0$ bis $60^0$ C. Längere Zeit im Vacuum gelassen, verliert es bei mittlerer Temperatur noch mehr an Gewicht, indem sich daraus Aether entwickelt und ein feuchtes Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd und Schwefelsäure zurückbleibt. Es löst sich leicht in Alkohol, gar nicht in Aether.

Aethyloxydschwefelsaures Silberoxyd, $AgO . SO_3 + C_4H_5O . SO_3 + 2HO$, schiesst in kleinen, glänzenden, in Alkohol löslichen Schuppen an, die ihr Krystallwasser im Vacuum nicht abgeben und auch durch Wärme nicht eher verlieren, bis völlige Zersetzung erfolgt.

Das Eisenoxydulsalz lässt sich ähnlich wie die Zinkverbindung gewinnen, und krystallisirt in grünlichen, vierseitigen Prismen, die Wasser enthalten und sich von selbst leicht an der Luft zersetzen.

Das Eisenoxydsalz krystallisirt schwierig in gelben, wasserhaltigen Tafeln, die an der Luft zerfliessen und sich leicht zersetzen. Obgleich diese Verbindung nicht analysirt ist, so lässt sich doch aus der Entstehungsweise derselben (doppelte Zersetzung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit ätherschwefelsaurem Baryt) vermuthen, dass sie im wasserfreien Zustande aus $Fe_2O_3 . 3SO_3 + 3(C_4H_5O . SO_3)$ besteht.

Das ebenfalls nicht analysirte Thonerdesalz trocknet beim Eindampfen der Lösung durch Erwärmen oder im Vacuum zu einer gummiartigen, sehr leicht zersetzbaren Masse ein.

Das Manganoxydulsalz schiesst in luftbeständigen, morgenrothen Tafeln an, mit 4 At. Krystallwasser, welche es ziemlich fest gebunden enthält.

Das Kobaltoxydulsalz bildet dunkelrothe, grosse, schöne Krystalle mit 2 At. Krystallwasser, die bei $94^0$ fortgehen. Es ist in Alkohol löslich, in Aether unlöslich.

Das Nickeloxydulsalz bildet grüne, körnige Krystalle; im Uebrigen stimmt es mit dem vorigen ganz überein.

Das Cadmiumsalz krystallisirt in langen, durchsichtigen Prismen, mit 2 At. Krystallwasser, die es im Vacuum über Schwefelsäure verliert, ohne sich weiter zu verändern. Es ist in Alkohol löslich.

Das Uranoxydulsalz zeichnet sich durch grosse Neigung zum Effloresciren aus, weshalb man es grösstentheils in Form einer blumenkohlartigen, grünlichgelben, festen Masse erhält, die an der Luft leicht wieder zerfliesst. Das Uranoxydsalz bleibt beim Eintrocknen als gelbe Salzkruste zurück, die sich schon über $60^0$ C. leicht zersetzt.

Auch das Quecksilberoxydsalz trocknet über Schwefelsäure zu einer gelblichen Krystallmasse ein, die an der Luft zerfliesst und sich bei mässiger Wärme leicht zersetzt.

Nach Marchand, dem wir die ausführlichste Untersuchung über die ätherschwefelsauren Salze verdanken, entstehen durch Uebersättigen der wässerigen Lösung des Blei- und Zinksalzes mit Ammoniak und Abdampfen ammoniakhaltige Salze, welche wahrscheinlich Doppelsalze von ätherschwefelsaurem Metalloxyd mit ätherschwefelsaurem Ammoniak sind.

Es möge hier noch die Beschreibung einiger anderer Producte Platz finden, welche zwar nicht zu den zusammengesetzten Aetherarten, noch zu den eigentlichen Aethersäuren zählen, deren Bildung jedoch mit jener des schwefelsauren Aethyloxyds und der Aetherschwefelsäure in innigem Zusammenhange steht. Diese sind die Aetherin und Aetherol genannten Kohlenwasserstoffe, das Carbylsulfat, die Aethionsäure, Isäthionsäure, Methionsäure und Thiomelansäure.

Es ist schon oben (S. 120) bemerkt, dass man mit dem Namen schweres und leichtes Weinöl zwei verschiedene Körper von ölartiger Beschaffenheit zu bezeichnen gewohnt ist, und dass man ersteres mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit als ein blosses Gemenge von schwefelsaurem Aethyloxyd mit dem sogenannten leichten Weinöl ansehen darf. Wenn die S. 121 ausgesprochene Vermuthung sich als richtig erweisen sollte, dass nämlich das sogenannte leichte Weinöl dem Gehalt des Alkohols an Fuselöl seine Entstehung verdankt, so würde daraus weiter zu folgern sein, dass das bei der trocknen Destillation der äthyloxydschwefelsauren Salze übergehende ölartige, bislang schweres Weinöl genannte Product aus schwefelsaurem Aethyloxyd besteht.

Man hat beobachtet, dass das aus dem schweren Weinöl durch Erwärmen mit Wasser abgeschiedene, meist noch freie Säure enthaltende, leichte Weinöl, wenn man es in einem offenen Gefässe einige Tage an einem kühlen Orte sich selbst überlässt, einen festen Körper absetzt, dessen Menge durch Anwendung starker Kälte bedeutend zunimmt. Wird diese Masse, sobald die Absonderung der festen Substanz aufhört, auf ein mit Wasser befeuchtetes, bis 0° C. abgekühltes Filter gebracht und mit Wasser so lange ausgewaschen, bis sie nicht mehr sauer reagirt, so läuft, nachdem das Filter wieder getrocknet ist, der nicht erstarrte Theil des Weinöls ab; die feste krystallinische Substanz dagegen bleibt zurück und kann durch wiederholtes Pressen zwischen Fliesspapier völlig gereinigt werden.

Letztere hat den Namen Aetherin (Weinölkamphor) erhalten; der davon getrennte flüssige Körper ist Aetherol genannt. Beide haben gleiche atomistische Zusammensetzung und sind mit dem ölbildenden Gas polymer.

Das Aetherin krystallisirt in langen, glänzenden, durchsichtigen

Nadeln, die zwischen den Zähnen knirschen. Es ist geruch- und geschmacklos, in Alkohol und besonders in Aether leicht löslich. Es schmilzt bei 110° C., siedet bei 260° C. und lässt sich unverändert destilliren. Sein specif. Gewicht beträgt 0,980.

Das Aetherol besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, welcher lange haften bleibt. Es ist gewöhnlich schwach gelblich gefärbt, dem Baumöl ähnlich; bei — 25° C. wird es dick wie Terpentinöl, bei — 35° C. fest. Alkohol und Aether lösen es leicht. Sein specif. Gewicht beträgt 0,921; seine Siedetemperatur ist 280° C.

Mit dem Aetherol identisch ist wahrscheinlich der mit dem Namen süsses Weinöl belegte Körper, welcher bei der Rectification grosser Mengen des rohen Aethers über Kalkmilch, auf dieser schwimmend, zurückbleibt.

Endlich hat Marchand mit dem Namen Aetheron noch eine Substanz von nicht näher ermittelter Zusammensetzung unterschieden, welche er bei der trocknen Destillation eines Gemenges von äthyloxydschwefelsaurem Kali mit wenig Aetzkalk in kleiner Menge erhielt. Sie ist eine sehr flüchtige, farblose, wie Sauerkraut riechende Flüssigkeit, die schon bei 30° C. siedet. Sie besitzt demnach ähnliche Eigenschaften, wie das aus dem Amyloxydhydrat durch Wasserentziehung erzeugte Amylen, unterscheidet sich jedoch von diesem dadurch, dass sie im Wasser löslich ist und, wie es scheint, auch Sauerstoff enthält, der übrigens auch wohl von einer fremden Beimengung herrühren mag.

Es wäre, wenn auch nicht gerade eine sehr dankbare Arbeit, doch recht verdienstlich, über den Ursprung, die chemische Natur und die gegenseitigen Beziehungen (resp. Identität) der mit den unwissenschaftlichen und verwirrenden Namen „schweres, leichtes, süsses Weinöl, Aetherin, Aetherol und Aetheron" belegten Körper durch neue Versuche Licht zu verbreiten.

## Carbylsulfat.

Eigentlich Carbhydsulfat, auch Carbylschwefelsäure, Aetherinschwefelsäure und vierfach schwefelsaures Aetherol genannt. — Dieser krystallinische Körper enthält die Elemente von 1 At. ölbildendem Gas und 4 At. wasserfreier Schwefelsäure = $C_4H_4 . 4\,SO_3$. Er entsteht durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf absoluten Alkohol (Magnus) und wird am besten auf die Weise erhalten, dass man eine mit absolutem Alkohol gefüllte Glasröhre von ohngefähr $1/2$ Zoll Weite in ein durch Eis kalt gehaltenes Glasgefäss stellt, welches wasserfreie Schwefelsäure enthält und durch einen Glasstopfen luftdicht verschliessbar ist. Die eingebrachte Glasröhre muss, um aufrecht darin stehen zu können, mit diesem Glasgefässe ziemlich gleiche Höhe haben. Um den Alkohol ganz mit Säure zu sättigen, ist es nöthig, die denselben enthaltende Röhre in ein zweites und vielleicht sogar noch in ein drittes Gefäss mit was-

serfreier Schwefelsäure zu bringen. An der Stelle des Alkohols finden sich dann Krystalle von Carbylsulfat mit rauchender Schwefelsäure umgeben. Man giesst letztere so viel wie möglich davon ab und bringt die noch stark rauchenden Krystalle, auf einer porösen Platte von gebranntem Thon ausgebreitet, unter die Glocke der Luftpumpe, unter der sich zugleich ein Gefäss mit concentrirter englischer Schwefelsäure befindet. Letztere absorbirt zum grössten Theil die den Krystallen noch anhaftende rauchende Schwefelsäure, während alle anderen flüssigen Beimengungen von der Thonplatte aufgesogen werden, die einige Male durch neue ersetzt werden muss. Nach einigen Tagen hören die nun ziemlich reinen Krystalle auf zu rauchen und müssen dann, um sie unverändert zu bewahren, rasch in einer Glasröhre eingeschmolzen werden.

In diesem gereinigten Zustande absorbiren sie weniger rasch Feuchtigkeit aus der Luft. Sie lassen sich durch vorsichtiges Erwärmen ohne Zersetzung schmelzen, beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Liquidum wieder zu einer krystallinischen Masse. — In Wasser, Alkohol und Aether löst sich das Carbylsulfat unter Erwärmung, jedoch, wie es scheint, nicht ohne chemische Zersetzung. Durch Aufnahme von Wasser verwandelt es sich in eine Säure, die Aethionsäure, welche die Elemente des Carbylsulfats plus 3 At. Wasser enthält.

Das Carbylsulfat lässt sich auch noch auf einem andern Wege gewinnen, nämlich durch Absorption des ölbildenden Gases von wasserfreier Schwefelsäure. In beiden Fällen findet keine Entwicklung von schwefliger Säure Statt. — Seine Bildung aus Alkohol geschieht in Folge der Verwandtschaft der wasserfreien Schwefelsäure zum Wasser, welches sie aus den Elementen des Alkohols erzeugt, worauf dann der übrig bleibende Kohlenwasserstoff $C_4H_4$ (ölbildendes Gas) mit anderen 4 At. wasserfreier Schwefelsäure zusammentritt.

Ob das ölbildende Gas als solches in dem Carbylsulfat enthalten ist, und welche überhaupt seine näheren Bestandtheile sind, darüber lassen sich gegenwärtig nur Vermuthungen hegen. Die Leichtigkeit, womit das ölbildende Gas eins seiner vier Wasserstoffatome abgiebt, und das sonstige Verhalten der Schwefelsäure zu analogen organischen Kohlenwasserstoffen lässt vermuthen, dass wenigstens 1 At. Wasser als solches in der Verbindung existirt, gebildet aus 1 At. Wasserstoff des ölbildenden Gases und 1 At. Sauerstoff der Schwefelsäure, die dadurch zu schwefliger Säure oder Unterschwefelsäure reducirt sein mag.

## Aethionsäure,

Aetherdoppelschwefelsäure (Berzelius), ist die Säure genannt, in welche das Carbylsulfat sich durch Aufnahme von 3 At. Wasser verwandelt. Man hat angenommen, dass hierbei der im Carbylsulfat enthaltene Kohlenwasserstoff $C_4H_4$ sich mit 1 At. Wasser zu Aethyloxyd verbinde, und dass die Aethionsäure eine Doppelverbindung sei von

1 At. zweifach schwefelsaurem Aethyloxyd und 2 At. Schwefelsäurehydrat, nämlich $2\,(HO . SO_3) + C_4H_5O . 2\,SO_3$. Seine Bildung würde dann durch folgende Gleichung zu interpretiren sein:

$$\underbrace{C_4H_4 . 4\,SO_3}_{\text{Carbylsulfat}} + 3\,HO = \underbrace{2\,(HO . SO_3) + C_4H_5O . 2\,SO_3}_{\text{Aethionsäure.}}$$

Es ist jedoch zu bemerken, dass bei der Umwandlung des Carbylsulfats in Aethionsäure stets eine nicht unerhebliche Menge Schwefelsäure frei wird, selbst dann, wenn man jenes unter einer zugleich kaltes Wasser einschliessenden Glocke bei 0° C. langsam zerfliessen lässt. Es ist deshalb zwecklos, reines Carbylsulfat zu seiner Darstellung zu benutzen. Man kann dazu ebensowohl den noch viel freie Schwefelsäure enthaltenden Inhalt der Glasflaschen benutzen, in denen bei der Darstellung des Carbylsulfats das mit Alkohol gefüllte Rohr sich mit Schwefelsäuredämpfen gesättigt hatte. Derselbe enthält, da bei jenem Process ebensowohl Alkohol in die Flaschen abdunstet und dort von der Schwefelsäure absorbirt wird, bereits Carbylsulfat. Es bildet sich noch mehr davon, sowie zugleich von Aethionsäure, wenn man ihn, ehe er Wasser angezogen hat, unter starker äusserer Abkühlung in absolutem Alkohol auflöst. Diese stark saure, alkoholische Flüssigkeit wird behutsam und mit der Vorsicht in Wasser von 0° C. getropft, dass sich die Mischung nicht erhitzt, letztere mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte Salzlösung bei einer Temperatur, welche 100° C. nicht erreichen darf, am besten bei 50° — 60° C., bis zur beginnenden Krystallisation abgedampft. Diese Lösung enthält ausser äthionsaurem Baryt noch das Barytsalz der Isäthionsäure, in welche die Aethionsäure so leicht bei ihrer Bildung theilweise übergeht. Um beide Salze zu trennen, wird ihre bis zu jenem Punkte concentrirte Lösung mit so viel absolutem Alkohol vermischt, dass die Flüssigkeit ein specif. Gewicht von 0,9 besitzt.

Der in Alkohol schwerer lösliche äthionsaure Baryt scheidet sich dadurch als ein sehr lockerer Niederschlag ab. Bei Anwendung einer grösseren Menge absoluten Alkohols würde zugleich auch viel isäthionsaurer Baryt niederfallen. Da übrigens jener Niederschlag immer von letzterem Salz beigemengt enthält, so muss er wieder in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung abermals mit absolutem Alkohol gefällt und diese Operation noch einige Male wiederholt werden. Der so gereinigte äthionsaure Baryt hält in Folge seiner lockeren Beschaffenheit Alkohol äusserst hartnäckig zurück, und ist selbst durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure nicht ganz davon zu befreien. Dies gelingt zwar durch Auflösen des Salzes im Wasser und Abdampfen bei niederer Temperatur; allein dabei erleidet die so leicht veränderliche Aethionsäure wieder eine partielle Zersetzung.

Diese Unbeständigkeit macht es unmöglich, die Aethionsäure selbst in concentrirtem Zustande zu gewinnen. Es gelingt zwar, sie durch

Fällung der wässerigen Lösung des Barytsalzes mit verdünnter Schwefelsäure in wasserhaltigem Zustande abzuscheiden; allein diese Lösung lässt sich selbst nicht unter dem Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur der Luft über einen gewissen Grad hinaus concentriren. Beim Kochen, auch in sehr verdünnter Lösung, zerfällt sie schnell und vollständig in Schwefelsäure und Isäthionsäure.

Wie schon oben (S. 119) bemerkt, findet sich die Aethionsäure auch unter den Producten der Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Aether.

Der äthionsaure Baryt, $2(BaO.SO_3) + C_4H_5O.2SO_3$, dessen Darstellung vorhin beschrieben ist, bildet eine sehr lockere krystallinische Masse, deren wässerige concentrirte Lösung sich schon unter 100° zersetzt. Eben so wenig verträgt das trockne Salz Erhitzen auf 100°. In höherer Temperatur wird Schwefelsäure frei, eine eigenthümlich empyreumatisch riechende Substanz entweicht, und Kohle nebst schwefelsaurem Baryt bleiben im Rückstande. Es bedarf 10 Thle. Wasser von 20° zur Auflösung, in Alkohol ist es wenig löslich.

Aethionsaures Kali, $2(KO.SO_3) + C_4H_5O.2SO_3$, durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali erhalten, krystallisirt beim vorsichtigen Abdampfen seiner wässerigen Lösung leicht ohne Krystallwasser. Das trockne Salz erträgt Erwärmen, ohne sich zu zersetzen. In höherer Temperatur bläht es sich auf und wird schwarz.

Aethionsaures Natron: $2(NaO.SO_3) + C_4H_5O.2SO_3 + HO$, wie das Kalisalz dargestellt, lässt sich leicht in sehr schönen Krystallen erhalten, die weder im Vacuum über Schwefelsäure, noch durch Erhitzen auf 150° C. an Gewicht verlieren. Ueber 150° fangen sie an zu schmelzen und sich zu zersetzen.

Das Ammoniaksalz krystallisirt ebenfalls leicht, das Kupfersalz schwierig, das Kalk- und Bleioxydsalz verhalten sich dem Barytsalz ähnlich.

Werden die äthionsauren Salze bis zum Zusammensintern mit festem Kalihydrat erhitzt und der Rückstand hernach mit verdünnter Säure übergossen, so wird schweflige Säure frei. Dieses Verhalten scheint anzudeuten, dass nicht aller Schwefel in Form von Schwefelsäure, sondern entweder als schweflige Säure oder Unterschwefelsäure darin vorhanden ist. Es ist ferner im höchsten Grade unwahrscheinlich, dass Aethyloxyd in der Aethionsäure existirt; die Bildung desselben aus dem Kohlenwasserstoff $C_4H_4$ ist bis jetzt noch in keinem Falle mit Sicherheit nachgewiesen; eben so wenig gelingt es, aus der Aethionsäure eine Aethyloxydverbindung zu gewinnen. Auch ist keineswegs entschieden, ob nicht in den für wasserfrei gehaltenen Salzen der Aethionsäure Wasserstoff und Sauerstoff zum Theil in Form von Wasser enthalten sind.

Man könnte dieselbe desshalb vielleicht eher als eine Doppelsäure von Vinyldithionsäurehydrat mit 2 At. Schwefelsäurehydrat $= HO . (C_4H_3)S_2O_5 + 2(HO . SO_3) + HO$ betrachten, wobei allerdings un-

erklärt bleibt, dass von den drei basischen Wasserstoffatomen nur zwei gegen Metallbasen sich austauschen lassen.

## Isäthionsäure*).

Syn. Aetherunterschwefelsäure. Von Berzelius auch Aetherschwefelsäure genannt, welchen Namen sonst gewöhnlich die Aethyloxydschwefelsäure führt, mit der die Isäthionsäure allerdings gleiche Zusammensetzung hat.

Zusammensetzung: $HO \cdot C_4H_5O \cdot 2SO_3$ oder $HO \cdot C_4H_5O_2, S_2O_5$. Es ist bereits erwähnt, dass diese Säure als Zersetzungsproduct der Aethionsäure neben Schwefelsäure auftritt, wenn man dieselbe anhaltend mit Wasser kocht. Man erhält sie am Einfachsten dadurch, dass man Aether mit dem Dampf von wasserfreier Schwefelsäure sättigt, dann der syrupartigen sauren Flüssigkeit ein gleiches Volumen Aether zusetzt und darauf mit der vierfachen Menge Wasser vermischt. Ohne das hierbei sich ausscheidende schwefelsaure Aethyloxyd abzunehmen, hält man die Flüssigkeit mehrere Stunden lang im Kochen unter wiederholter Erneuerung des verkochenden Wassers. Ausser dem schwefelsauren Aethyloxyd, welches sich beim Kochen mit Wasser in ein Gemenge von Aethyloxydschwefelsäure und Isäthionsäure zerlegt, entsteht durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Aether noch Aethyloxydschwefelsäure und Aethionsäure, die in heisser wässeriger Lösung ebenfalls in Isäthionsäure übergeht. Das anhaltende Kochen hat zum Zweck, einerseits die Aethionsäure und das schwefelsaure Aethyloxyd zu zerstören, andererseits die Aethyloxydschwefelsäure (in Alkohol und Schwefelsäure) zu zerlegen. Wenn diese Zersetzung vollendet ist, was sich daran erkennen lässt, dass die kochende Flüssigkeit nicht mehr nach Alkohol riecht, so enthält sie Schwefelsäure und Isäthionsäure, welche selbst durch Kochen nicht verändert wird. Erstere lässt sich durch Sättigen mit kohlensaurem Baryt abscheiden, und von dem löslichen isäthionsauren Baryt leicht trennen. Die abfiltrirte Flüssigkeit enthält ausser diesem noch ein anderes Salz, methionsauren Baryt, welches sich während des Abdampfens bei einer gewissen Concentration auf der Oberfläche als Krystallhaut abzuscheiden beginnt. Man lässt alsdann erkalten und fällt es vollends durch Zusatz von Weingeist aus. Die abfiltrirte Salzlösung, bis zum dünnen Syrup

*) Isäthionsäure, aus Aethionsäure und ἴσος (gleich) gebildet. Den Namen Aethionsäure führte früher ein für eine besondere chemische Verbindung gehaltenes Säuregemenge aus Aethyloxydschwefelsäure und Isäthionsäure, von dem beobachtet war, dass es beim Kochen eine weniger leicht zersetzbare Säure von gleicher Zusammensetzung liefere; daher für diese der Name Isäthionsäure. Den Namen Aethionsäure hat man später auf die aus dem Carbylsulfat entstandene Säure übertragen.

weiter eingedampft und dann sich selbst überlassen, scheidet reinen isäthionsauren Baryt in halb durchsichtigen regelmässigen Krystallen ab.

Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes lässt sich durch genauen Zusatz von Schwefelsäure die Säure leicht rein gewinnen. Sie verträgt in diesem verdünnten Zustande Kochen und kann bis zur Syrupsdicke abgedampft werden, ohne sich zu zersetzen. In fester Form ist sie noch nicht erhalten. Bei weiterer Concentration durch Wärme wird sie zerlegt. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack und bildet mit allen Basen ohne Ausnahme in Wasser lösliche, meist leicht krystallisirbare Salze. Dieselben vertragen eine ziemlich hohe Temperatur (200° bis 300° C.), einige sogar darüber, ohne sich zu zersetzen. Stärker erhitzt, zerlegen sie sich unter Bildung knoblauchartig riechender Producte von unbekannter Natur, und schwefelsaures Salz bleibt zurück. Zugleich wird schweflige Säure frei. Es ist bemerkenswerth, dass die isäthionsauren Salze, obgleich sie die Elemente von Alkohol und Schwefelsäure enthalten, beim Erhitzen weder Alkohol noch Aether, noch auch schwefelsaures Aethyloxyd ausgeben. Es ist ferner charakteristisch, dass sie gleich den äthionsauren Salzen beim Erhitzen mit Kalihydrat, ausser schwefelsaurem, schwefligsaures Kali geben, während die gleich zusammengesetzten äthyloxydschwefelsauren Salze nur schwefelsaures Salz erzeugen. Dieses Verhalten ist es vorzüglich, welches vermuthen lässt, dass die Isäthionsäure den Schwefel in Form von Unterschwefelsäure enthalte, und welches Berzelius zu der Hypothese geführt hat, dass darin Unterschwefelsäure in inniger, sogenannter gepaarter Verbindung mit einem Körper von der Zusammensetzung: $C_4H_5O_2$ vorhanden sei. Es bedarf noch weiterer Untersuchungen, um ihre chemische Constitution festzustellen.

Isäthionsaures Kali, $KO . (C_4H_5O_2)^\frown S_2O_5$, wird, wie die meisten übrigen Salze, am besten durch doppelte Zersetzung aus dem Barytsalz gewonnen. Es krystallisirt unter allen Salzen der Isäthionsäure am leichtesten, und zwar in rhombischen Säulen oder dem chlorsauren Kali ähnlichen, glänzenden Blättchen. Es ist wasserfrei, schmilzt zwischen 300° und 350° C., ohne an Gewicht zu verlieren, zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer porzellanartigen, faserigen Masse erstarrt. Bei 400° erfolgt unter Wasserbildung Zersetzung. Es ist in Alkohol ziemlich leicht löslich; die im Sieden gesättigte alkoholische Lösung setzt einen Theil des Salzes beim Erkalten wieder in Krystallen ab.

Das isäthionsaure Ammoniumoxyd, $H_4NO . (C_4H_5O_2)^\frown S_2O_5$, krystallisirt in sehr deutlichen Octaëdern, welche ihre Durchsichtigkeit im Vacuum über Schwefelsäure behalten und auch bei 120° C. unverändert bleiben.

Isäthionsaurer Baryt: $BaO . (C_4H_5O_2)^\frown S_2O_5$. Seine Darstellung ist zuvor beschrieben. Er krystallisirt, wenn man die concentrirte Lösung sich selbst überlässt, in ziemlich grossen, halb durchsichtigen Krystallen, beim raschen Erkalten in kleinen, durchscheinenden Blättern.

Die Krystalle vertragen eine Temperatur von 300° C. ohne Zersetzung; sie schmelzen bei 320° C., ohne an Gewicht zu verlieren. In noch höherer Temperatur tritt Schwärzung ein, und es entweicht unter starkem Aufblähen eine Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, die jedoch nicht näher untersucht ist. Von Alkohol wird es ziemlich schwierig gelöst, aber leichter als der äthionsaure Baryt.

Isäthionsaures Kupferoxyd, $CuO . (C_4 H_5 O_2)^\frown S_2 O_5 + 2 HO$, scheidet sich aus der grünen concentrirten Lösung in sehr regelmässigen, durchsichtigen Octaëdern von meergrüner Farbe ab. Sie sind luftbeständig, verlieren aber zwischen 100° und 130° C. ihr Krystallwasser und werden dabei weiss, ohne jedoch zu zerfallen.

Althionsäure. Unter diesem Namen hat Regnault eine andere, mit der Aethyloxydschwefelsäure und Isäthionsäure isomere Säure beschrieben, welche in den sauren Rückständen von der Bereitung des Aethers und ölbildenden Gases aus Alkohol und Schwefelsäure enthalten sein soll, und welche daraus auf ähnliche Weise, wie die Aethyloxydschwefelsäure, von der beigemengten freien Schwefelsäure getrennt worden ist. Ihre Salze sollen sich in mehreren Punkten von den entsprechenden Salzen der Aethyloxydschwefelsäure und Isäthionsäure unterscheiden; übrigens gelang es Magnus, welcher die Versuche wiederholte, nicht, die nämliche Säure zu erhalten.

## Methionsäure

hat Liebig die Säure des S. 133 erwähnten Barytsalzes genannt, welches sich bei der Darstellung des isäthionsauren Baryts aus der eindampfenden Lösung desselben zuerst krystallinisch ausscheidet und durch Zusatz von absolutem Alkohol völlig ausgefällt wird. Aus der Analyse ihrer Salze ergiebt sich ihre

Zusammensetzung $= HO . SO_3 + CH_3 O . SO_3$. Die freie Säure kann durch Zersetzung der wässerigen Lösung des Barytsalzes in Form einer stark sauren Flüssigkeit erhalten werden, die sich ohne Zersetzung durch Kochen concentriren lässt.

Der methionsaure Baryt, $BaO . SO_3 + CH_3 O . SO_3$, krystallisirt aus der heissen wässerigen Lösung beim Erkalten in glänzenden, dem chlorsauren Kali ähnlichen Schuppen. Es ist in 40 Thln. kaltem Wasser löslich, in Alkohol unlöslich. Das trockne Salz lässt sich bis 100° C. erhitzen, ohne sich zu verändern. In höherer Temperatur zerlegt es sich unter vorübergehender Schwärzung, ohne sich aufzublähen, indem Wasser, schweflige Säure und Schwefelsäure sich verflüchtigen und schwefelsaurer Baryt zurückbleibt.

Die Methionsäure scheint nicht, wie die Aethionsäure und Isäthionsäure, Schwefel in Form von schwefliger Säure oder Unterschwefelsäure zu ent-

halten, da ihre Salze, mit Kalihydrat erhitzt, kein schwefligsaures Kali hinterlassen.

Welche Umstände ihre Bildung aus Alkohol und Schwefelsäure veranlassen, ist schwer zu verstehen, so lange nicht nachgewiesen ist, was aus den anderen drei Kohlenstoffatomen wird, die der Alkohol mehr enthält, als die Methionsäure. Die Schwierigkeit bleibt dieselbe, wenn man, wie viele Chemiker thun, ihr Atomgewicht doppelt so gross annimmt, und sie nach der Formel: $2 HO . C_2 H_6 O_2, 4 S O_3$ zusammengesetzt betrachtet.

## Thiomelansäure,

von Berzelius wegen ihrer humusartigen Beschaffenheit auch Aethuminsäure genannt, heisst die schwarze kohlige Masse, welche beim Erhitzen von Alkohol mit der vier- bis achtfachen Gewichtsmenge Schwefelsäure zurückbleibt. Nachdem sie durch Auswaschen mit Wasser von der freien Schwefelsäure befreit ist, fängt auch die schwarze Substanz an, in geringer Menge sich im Wasser zu lösen und färbt dasselbe braun. Sie soll, nach Erdmann, die Eigenschaften einer Säure besitzen, zweibasisch sein und sich durch Unlöslichkeit ihrer Salze auszeichnen. Selbst das Kalisalz ist unlöslich. Erdmann betrachtet sie nach der sehr unwahrscheinlichen Formel: $2 HO . C_{30} H_{24} S_3 O_{20}$ zusammengesetzt. Sie ist wahrscheinlich ein Gemenge heterogener Substanzen, und enthält vielleicht sogar eine nicht unbeträchtliche Menge freier Kohle. Alle diese Stoffe müssen sich dann auch in den Salzen finden, die durch Kochen der schwarzen Massen mit Kali, Ammoniak, essigsaurem Bleioxyd, Chlorbarium u. s. w. (in den beiden letzteren Fällen unter Austreibung von Essigsäure und Salzsäure), als ebenfalls unlösliche Körper gewonnen sind.

## Schwefligsaures Aethyloxyd.

Syn. Schwefligsäureäther, ist 1846 von Ebelmen und Bouquet entdeckt; entsteht durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf Chlorschwefel.

Zusammensetzung: $C_4 H_5 O . S O_2$. — Diese Aetherart ist eine farblose Flüssigkeit von 1,085 specif. Gew. bei 16° C. Sie besitzt einen eigenthümlichen, an Pfeffermünze erinnernden, ätherartigen Geruch, und einen anfangs kühlenden, hernach brennenden Geschmack mit einem Nachgeschmack von schwefliger Säure. Sie siedet bei 160° C., ist mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar und wird daraus durch Wasser wieder gefällt, mit dem sie sich jedoch leicht in schweflige Säure und Alkohol zerlegt. Sie ist schwer und nicht ohne vorhergehendes Erwärmen entzündlich, und verbrennt mit bläulicher Flamme unter Bildung von schwefliger Säure. Die Dampfdichte beträgt 4,78. Demnach sind

darin 1 Vol. Aethyloxyd und 1 Vol. schweflige Säure, von 2 zu 1 Volumen condensirt, enthalten:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Vol. | Aethyloxyd | 2,559 |
| 1 „ | schweflige Säure | 2,215 |
| 1 Vol. | schwefligsaures Aethyloxyd | 4,774. |

Man erhält das schwefligsaure Aethyloxyd am besten auf die Weise, dass man zu Chlorschwefel in einer tubulirten Retorte tropfenweise absoluten Alkohol bringt. Hierbei findet eine starke Wärmeentwickelung, Entbindung von Chlorwasserstoffsäure und reichliche Abscheidung von Schwefel Statt. Man fährt mit dem Zusatz von Alkohol so lange fort, bis keine Reaction mehr erfolgt, und destillirt mit eingesetztem Thermometer. Die Flüssigkeit fängt bei ohngefähr 80° C. an zu sieden, indem Alkohol und salzsaure Dämpfe übergehen. Bei rasch steigender Siedetemperatur fängt der darin suspendirte Schwefel alsbald an zu schmelzen, wodurch sie sich klärt und rothbraun färbt. Wenn dann der Kochpunkt 150° erreicht hat, wird die Vorlage gewechselt und das, was zwischen 150° und 170° übergeht, gesondert aufgefangen. In der Retorte bleibt zuletzt geschmolzener Schwefel zurück. Durch wiederholte Rectification des letzten Destillats gewinnt man das schwefligsaure Aethyloxyd leicht rein und von constantem Siedepunkt von 160° C.

Obige Bildung dieses Aethers lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $2\,SCl + 2\,(C_4H_5O\,.\,HO) = C_4H_5O\,.\,SO_2 + C_4H_5Cl + HCl + HO + S$. Dass Aethylchlorür hierbei gebildet wird, ist zwar nicht ausdrücklich angegeben, dürfte aber wohl keinem Zweifel unterliegen.

Verwandlungen des schwefligsauren Aethyloxyds. Wie schon bemerkt, wird das schwefligsaure Aethyloxyd durch Wasser sehr leicht zersetzt in Alkohol und schweflige Säure, und muss daher in wohl verschlossenen Gefässen vor dem Zutritt der feuchten Luft sorgfältig geschützt werden. Noch leichter bewirkt Kali, besonders in alkoholischer Lösung, diese Veränderung. Nachdem es eben darin gelöst war, erhält man auf sofortigen Zusatz von Wasser keine Fällung mehr, dagegen auf Zusatz von Salzsäure einen starken Geruch nach schwefliger Säure.

Trocknes Chlorgas bewirkt schon im zerstreuten Lichte unter Salzsäureentbindung Zersetzung des schwefligsauren Aethyloxyds, doch bedarf es des recht intensiven Sonnenlichtes, um den Zersetzungsprocess zu vollenden. Die Producte sind im Wesentlichen dieselben, welche aus den meisten Aethylverbindungen erhalten werden, nämlich Kohlensesquichlorid, $C_2Cl_3$, und Trichloracetoxylchlorid (sogenanntes Chloraldehyd), $(C_2Cl_3)^\frown C_2O_2Cl$; ausserdem noch die sogenannte Chlorschwefelsäure, $SO_2Cl$, die zusammen eine klare, stark rauchende und erstickend riechende Flüssigkeit bilden, woraus das Kohlensesquichlorid in der Kälte sich in Krystallen absetzt. — Die beiden ersten Körper sind als secundäre Zersetzungsproducte des Trichloracetyloxybichlorids (fünffach gechlorten

Aethyloxyds), $C_4Cl_5O$, zu betrachten, wovon 2 At. sich zu 1 At. Kohlensesquichlorid und 1 At. Chloraldehyd umsetzen. Die ursprüngliche Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $C_4H_5O . SO_2 + 11 Cl = C_4Cl_5O + SO_2Cl + 5 HCl$.

Eine der Aethyloxydschwefelsäure entsprechende äthyloxydschweflige Säure ist unbekannt. Die von Gmelin (Handbuch 4. Aufl. Bd. IV, S. 715) dafür gehaltene Säure, welche durch Oxydation von Aethylsulfhydrat mittelst Salpetersäure entsteht, hat zwar die Zusammensetzung, aber nicht die Eigenschaften einer solchen. Sie ist vielmehr Aethyldithionsäure.

## Salpetersaures Aethyloxyd.

Im Jahre 1843 von Millon entdeckt. Den Namen Salpeteräther, welcher dieser Verbindung eigentlich zukommen würde, hat das früher gekannte salpetrigsaure Aethyloxyd erhalten.

Zusammensetzung: $C_4H_5O . NO_5$. — Es gelingt nicht, diesen Aether durch blosse Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol zu gewinnen; beim Erhitzen einer solchen Mischung erleidet der Alkohol stets eine Oxydation auf Kosten der Salpetersäure, in Folge deren salpetrige Säure frei wird, die dann mit dem noch unzersetzten Theil des Alkohols salpetrigsaures Aethyloxyd neben vielen anderen Producten erzeugt. Die bekannte Zersetzung, welche die salpetrige Säure mit amidhaltigen Verbindungen erleidet (s. S. 72 und 75), macht diese Körper, z. B. Harnstoff, zu einem ausgezeichneten Mittel, die Bildung von salpetriger Säure in obiger Mischung zu verhindern, so dass man durch Destillation von reiner farbloser Salpetersäure und Alkohol, nach Zusatz einer kleinen Menge Harnstoff, reines salpetersaures Aethyloxyd erhält.

Dasselbe ist eine farblose, angenehm (von dem salpetrigsauren Aethyloxyd verschieden) riechende Flüssigkeit von süssem brennendem, hintennach bitterem Geschmack. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,112 bei 17° C., sein Siedepunkt liegt bei 85° C. Es ist mit Alkohol leicht mischbar und wird daraus durch wenig Wasser wieder gefällt, ohne von diesem, wie das schwefligsaure Aethyloxyd, zersetzt zu werden. Es verbrennt mit weisser Flamme.

Zu seiner Darstellung mischt man, nach Millon, gleiche Gewichtsmengen Alkohol und concentrirte farblose Salpetersäure von 1,401 specif. Gew., die frei von Salzsäure sein muss (einem Verhältniss von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Salpetersäure entsprechend), mit wenig Harnstoff in einer Retorte und destillirt bei gelinder Wärme. Es ist nicht rathsam, mehr als 120 bis 150 Grammen (circa 5 Unzen) jener Mischung, welche vom Harnstoff höchstens 2 Grammen zu enthalten braucht, auf einmal der Destillation zu unterwerfen. Beim gelinden Erwärmen geht zuerst verdünnter Alkohol über; man wechselt die Vorlage, sobald sich der Geruch des salpetersauren Aethyloxyds bemerkbar macht, und fährt fort,

so lange zu destilliren, bis etwa noch $^1/_8$ der ursprünglichen Flüssigkeit in der Retorte vorhanden ist. Das salpetersaure Aethyloxyd, welches anfangs mit Alkohol übergeht und darin gelöst bleibt, destillirt hernach in so grosser Menge über, dass es sich unter dieser gesättigten alkoholischen Lösung als schwere ölartige Schicht ansammelt. Wollte man weiter als bis zum angegebenen Punkte destilliren, so würde der bis dahin fast noch ganz unverändert in dem Rückstande enthaltene salpetersaure Harnstoff die Zerlegung der Salpetersäure und Oxydation des rückständigen Alkohols nicht mehr hindern.

Der so erhaltene Aether wird zuerst mit verdünnter Kalilauge, dann wiederholt mit Wasser geschüttelt, darauf ein paar Tage mit Stücken von festem Chlorcalcium in Berührung gelassen, und, nachdem er davon abgegossen, aus einer trocknen Retorte destillirt.

Das salpetersaure Aethyloxyd wird durch Kochen mit wässeriger Kalilauge nicht verändert, aber eine alkoholische Kalilösung zersetzt es leicht schon in der Kälte in Alkohol und salpetersaures Kali. — Concentrirte Salpetersäure sowie Chlor wirken energisch darauf ein; doch ist es bis jetzt nicht gelungen, bestimmte Substitutionsproducte auf diese Weise zu erzeugen. — Salzsäure zerstört es ebenfalls unter Bildung von Königswasser. — Dieser Aether löst sich in der vierfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure, wenn man ihn nach und nach in dieselbe einträgt, anfangs ohne weitere Veränderung; aber alsbald entweichen aus dieser Mischung Salpetersäuredämpfe, später tritt starke Erhitzung ein mit Erzeugung von salpetriger Säure, und die Schwefelsäure schwärzt sich unter vollständiger Zerstörung des Aethers.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium zerstören das salpetersaure Aethyloxyd unter Bildung von Aethylsulfhydrat und Ammoniak. Leitet man nämlich durch eine ammoniakhaltige alkoholische Lösung desselben einen Strom von Schwefelwasserstoff, so erwärmt sich dieselbe von selbst auf 35°—40° C., färbt sich dunkler, und setzt alsbald Schwefelkrystalle ab. Die Flüssigkeit enthält dann Aethylsulfhydrat und nur Spuren von salpetersaurem Salz. Diese Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_4H_5O.NO_5}_{\text{Salpetersaures Aethyloxyd}} + 10\,HS = \underbrace{C_4H_5S.HS}_{\text{Aethylsulfhydrat}} + H_3N + 6\,HO + 8\,S.$$

Es ist gefährlich, der Oeffnung eines mit dem Dampf von salpetersaurem Aethyloxyd gefüllten Gefässes einen brennenden Körper zu nähern, wenn die Temperatur des Dampfes bedeutend höher ist, als die Siedetemperatur des Aethers. Es erfolgt dann nämlich eine plötzliche Verbrennung der organischen Substanz auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure und heftige Explosion. Ist die Temperatur des Gases weniger hoch, so explodirt dasselbe beim Entzünden nicht.

## Salpetrigsaures Aethyloxyd.

Syn.: Salpeteräther, Salpeternaphtha, salpetrigsaurer Aether; ist zuerst von Kunkel im Jahre 1681 beobachtet, dann in Vergessenheit gerathen, und 60 Jahre später noch einmal entdeckt; aber erst Dumas und Boullay haben seine Zusammensetzung festgestellt.

Zusammensetzung: $C_4H_5O . NO_3$. — Es ist das Product der directen Einwirkung der salpetrigen Säure auf Alkohol.

Das salpetrigsaure Aethyloxyd ist eine schwach gelblich gefärbte, sehr flüchtige Flüssigkeit von angenehmem ätherartigem, an Aepfel und Ungarwein erinnernden Geruch und eigenthümlich stechendem Geschmack, deren Dampf beim Einathmen den Kopf stark einnimmt. Sein specif. Gewicht beträgt 0,947 bei 15° C.; es siedet schon bei + 16,4°C. (Liebig) und erzeugt in Folge seiner Flüchtigkeit beim raschen Verdunsten eine ungemein starke Kälte. Es ist sehr leicht entzündlich und verbrennt mit heller weisser Flamme. Wasser nimmt es nur in geringer Menge ($^1/_{48}$) auf; mit Alkohol dagegen ist es in allen Verhältnissen mischbar und wird daraus durch Wasser wieder gefällt. Seine Dampfdichte ist = 2,627 (Dumas und Boullay). Es enthält $^1/_2$ Vol. Aethyloxyd und $^1/_2$ Vol. salpetrige Säure, ohne Condensation verbunden:

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Aethyloxydgas . . . . | 1,279 |
| $^1/_2$ Vol. salpetrigsaures Gas . . | 1,315 |
| 1 Vol. salpetrigsaur. Aethyloxyd = | 2,594. |

Zur Darstellung des Salpeteräthers sind eine Menge verschiedener Vorschriften gegeben, wovon die meisten jedoch ein unreines Product liefern. Dies gilt namentlich von allen denjenigen, nach denen Alkohol und Salpetersäure zusammen destillirt werden, mag dies unmittelbar geschehen oder mittelbar, z. B. durch Erhitzen einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure mit salpetersaurem Kali. Der so gewonnene Salpeteräther enthält stets Essigäther, Alkohol, Aldehyd, in jenem Falle auch noch gewöhnlichen Aether beigemengt.

Eine reichliche Ausbeute wenig verunreinigten salpetersauren Aethyloxyds liefert folgende, von J. Black angegebene, von Berzelius mit Erfolg benutzte und ausführlich beschriebene Methode: In eine cylindrische Flasche, die ohngefähr dreimal so hoch als breit sein muss, bringt man 9 Thle. 90gradigen Alkohol, lässt dann mittelst einer Trichterröhre, die mit sehr feiner Oeffnung bis auf den Boden der Flasche reicht, 4 Thle. destillirtes Wasser einfliessen, mit der Vorsicht, dass sich der Alkohol und das Wasser nicht vermischen, und giesst hierauf eben so vorsichtig durch dieselbe Röhre 8 Thle. concentrirte rauchende Salpetersäure. Die Flasche enthält dann drei Flüssigkeitsschichten, die sie bis zu ohngefähr $^4/_5$ anfüllen müssen, von denen die untere die Säure, die mittlere Wasser und die obere Alkohol ist. Man überlässt sie dann an einem mässig warmen Orte, dessen Temperatur 15° nicht übersteigen darf, ohne sie

weiter zu bewegen, 2 bis 3 Tage sich selbst, binnen welcher Zeit die Bildung von Salpeteräther meist beendigt ist. Säure und Alkohol begegnen sich währenddem allmälig im Wasser, welches sich anfangs gelinde trübt, dann blau und grün färbt und zuletzt wieder klar und farblos wird. Zugleich beginnt eine schwache Gasentwickelung, die einen eigenen klingenden Laut verursacht, zuerst von Kohlensäure, dann von Stickoxydgas. Ganz zu Ende tritt auch eine kleine Menge Stickoxydulgas auf. Diese Gase werden durch eine feine gebogene Glasröhre, welche gleich anfangs mit einem gut schliessenden Kork auf die Flasche gesetzt war, in Alkohol geleitet, der in den Gasen reichlich verdunsteten Salpeteräther daraus aufnimmt und dann zweckmässig zur Darstellung neuer Quantitäten benutzt wird.

In dem Maasse, als die drei Flüssigkeitsschichten sich mehr und mehr vermischen, sinkt die Wasserschicht tiefer nach unten, bis zuletzt nur noch zwei Schichten vorhanden sind, deren untere farblos ist und saures Wasser enthält, und deren obere, gelblich gefärbte aus salpetrigsaurem Aethyloxyd besteht. Man hebt dieselbe ab und reinigt sie auf weiter unten angegebene Weise.

Nach Liebig erhält man den Salpeteräther in reichlicher Menge und sehr rein, wenn man salpetrigsaures Gas in kalt gehaltenen Alkohol leitet. Zu diesem Zwecke wird aus einer geräumigen Retorte, die ein Gemisch von 1 Thl. Stärke und 10 Thln. Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht enthält und im Wasserbade erhitzt werden muss, gasförmige salpetrige Säure entwickelt, die man mittelst einer weiten, drei Fuss langen und mit nassem Papier gut abgekühlten, gebogenen Glasröhre in eine Mischung von 2 Thln. 85gradigem Alkohol und 1 Thl. Wasser leitet. Diese Mischung befindet sich in einer von aussen mit kaltem Wasser abgekühlten Woulf'schen Flasche, durch deren einen Tubulus jenes Gasleitungsrohr mit einem Kork luftdicht eingesetzt ist, und zwar so, dass es bis auf den Boden derselben hinabreicht. Den anderen Tubulus verbindet eine kurze gebogene Glasröhre mit einem guten Kühlapparat, dessen innere Röhre mit Eiswasser umgeben sein muss.

Die salpetrige Säure, welche in den Alkohol tritt, vereinigt sich augenblicklich mit dem Aethyloxyd zu salpetrigsaurem Aethyloxyd, welches auch ohne Erwärmen des Alkohols sich verflüchtigt und aus der Röhre des Kühlapparats in continuirlichem Strome abläuft. Jede Erhitzung des Alkohols muss im Gegentheil vermieden werden, weil er sonst bei einem gewissen Grade der Sättigung mit salpetriger Säure plötzlich in das heftigste Sieden kommt, und dann nur noch unreinen Salpeteräther giebt.

Nach E. Kopp soll man reinen, namentlich aldehydfreien Salpeteräther erhalten, wenn man gleiche Volumina Alkohol und Salpetersäure mit feinen Kupferdrehspänen in eine mit Kühlapparat versehene Retorte bringt. Die Einwirkung ist selbst bei Anwendung grosser Mengen niemals stürmisch, und die Destillation beendigt sich fast ohne alle Erwär-

mung von aussen. Das Kupfer reducirt hierbei die Salpetersäure unter Bildung von salpetersaurem Kupferoxyd zu salpetriger Säure, die sich dann im *status nascens* gleich mit dem Aethyloxyd des Alkohols verbindet.

Der auf die eine oder andere Weise bereitete salpetrigsaure Aether wird durch Schütteln mit Wasser, und wenn er Aldehyd oder freie Säure enthält, auch mit verdünnter Kalilauge gereinigt, dann über Chlorcalcium getrocknet und zuletzt noch über trocknen salpetersauren Kalk rectificirt; oder man lässt den Dampf desselben zuerst durch Wasser und darauf durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre streichen, die wiederum mit einem Kühlapparat verbunden ist.

Reiner Salpeteräther darf sich mit alkoholischer Kalilauge nicht bräunen. Tritt Bräunung ein, so ist er noch mit Aldehyd verunreinigt, von dem er überhaupt schwierig zu trennen ist.

Ob die flüchtige Aetherart, welche durch Behandlung von Brucin mit Salpetersäure oder durch Destillation von chlorwasserstoffsaurem Brucin mit salpetrigsaurem Kali entsteht, salpetrigsaures Aethyloxyd enthält, wie Gerhardt meint, ist noch unentschieden.

Der Salpeteräther erleidet, selbst wenn man ihn in hermetisch verschlossenen Gefässen aufbewahrt, besonders aber bei Gegenwart von Feuchtigkeit, allmälig eine Zersetzung unter Freiwerden von Säure und Ausgabe von Stickoxydgas, in Folge dessen Bildung schwefelsaures Eisenoxydul dadurch gebräunt wird. Er zersprengt daher sehr leicht die Gefässe, in denen er eingeschlossen ist, weshalb man ihn am besten in nicht über eine Unze fassenden starken Glasflaschen an einem kühlen Orte aufbewahrt. Ueber die Ursache dieser Veränderung sind die Ansichten der Beobachter getheilt. Einige glauben, dass der Salpeteräther Stickoxydgas aufgelöst enthalte, welches sich allmälig mit dem Sauerstoff der Luft zu salpetriger Säure und Untersalpetersäure vereinige; nach Anderen rührt das Sauerwerden von einem Gehalt an Aldehyd her, welcher sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Essigsäure vereinigt. Berzelius glaubt gefunden zu haben, dass der Salpeteräther bei Gegenwart von Wasser, unter Ausgabe von Stickoxydgas, sich in Zuckersäure verwandle. Uebrigens scheint das salpetrigsaure Aethyloxyd in dem Maasse beständiger zu sein, als man es frei von allen Beimengungen gewonnen hat.

Wässerige Kalilauge greift dasselbe nur langsam an. Man kann es damit schütteln und mehrere Stunden in Berührung lassen, ohne dass sich sein Volumen merklich vermindert. Von alkoholischer Kalilauge dagegen wird es sehr leicht unter Bildung von salpetrigsaurem Kali zersetzt.

Leitet man den Dampf desselben durch eine glühende Porzellanröhre, so zerlegt er sich in Kohlensäure, Kohlenwasserstoff, Stickgas, Blausäure, kohlensaures Ammoniak, Kohle und andere Producte.

Durch Destillation über Chlorcalcium soll er sich damit partiell in Aethylchlorür und salpetrigsauren Kalk zerlegen.

Das salpetrigsaure Aethyloxyd ist isomer mit dem Glycocoll, $C_4H_5NO_4$. Seiner Zusammensetzung nach könnte man es auch als eine dem Nitrobenzol analoge Verbindung von Untersalpetersäure mit Aethyl betrachten. Es würde alsdann aber durch Schwefelwasserstoff in Aethylamin übergehen müssen. Nach E. Kopp wirkt Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel energisch auf Salpeteräther ein; es entsteht jedoch kein Aethylamin, sondern Alkohol und Ammoniak: $C_4H_5O.NO_3 + 6HS = C_4H_5O.HO + H_3N + 2HO + S$.

Salpeteräther-Weingeist; versüsster Salpetergeist; *Spiritus nitri dulcis*; *Spiritus nitrico-aethereus*, sind die Namen für eine in der Medicin häufig angewandte Auflösung von Salpeteräther in Alkohol, die man am besten durch Mischung von reinem, nach der Liebig'schen Vorschrift bereitetem Salpeteräther mit Alkohol darstellt. Gewöhnlich, dann aber nie von constanter Zusammensetzung, wird er durch Destillation von Salpetersäure mit einem Uebermaass von Alkohol gewonnen. Er enthält dann zugleich freie Säure, von welcher er durch Schütteln mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Kali und Rectification befreit werden muss, ausserdem Essigäther und Aldehyd. Der Salpeteräther-Weingeist besitzt den Geruch und Geschmack des reinen salpetrigsauren Aethyloxyds und wird an der Luft leicht sauer. Das Präparat muss in kleinen, mit Glasstöpseln gut verschlossenen Gefässen an einem kühlen Orte aufbewahrt werden.

## Verbindungen der Phosphorsäure mit Aethyloxyd.

Von den drei Modificationen der Phosphorsäure scheint nur die dreibasische Säure fähig zu sein, Aethyloxyd als Basis aufzunehmen; wenigstens haben von der ein- und zweibasischen Phosphorsäure weder zusammengesetzte Aetherarten noch Aethersäuren hervorgebracht werden können. Wir kennen gegenwärtig drei verschiedene Verbindungen der dreibasischen Phosphorsäure mit Aethyloxyd, ein neutrales phosphorsaures Aethyloxyd, worin alle drei Basisatome durch Aethyloxyd repräsentirt sind, und zwei den dreibasischen sauren phosphorsauren Salzen correspondirende saure Verbindungen, deren eine zwei At. und die andere 1 At. Aethyloxyd als Basis enthält. Wir unterscheiden sie mit den Namen Diäthyloxydphosphorsäure und Aethyloxydphosphorsäure, und drücken die rationelle Zusammensetzung dieser drei Verbindungen durch folgende rationelle Formeln aus:

Phosphorsaures Aethyloxyd . . . $3C_4H_5O.PO_5$,

Diäthyloxydphosphorsäure . . . $\left.\begin{matrix}2C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$,

Aethyloxydphosphorsäure . . . . $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2HO\end{matrix}\right\}PO_5$.

Die beiden letzten sind starke Säuren, welche ihr basisches Wasser

leicht gegen andere Basen austauschen, ohne jedoch zugleich auch das Aethyloxyd auszuwechseln. Selbst durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge verlieren sie ihren Gehalt an Aethyloxyd nicht. Sie zeigen in dieser Beziehung ein ähnliches Verhalten, wie die Aethyloxydschwefelsäure, sind übrigens viel beständiger als diese.

## Phosphorsaures Aethyloxyd (Phosphorsäure-Aether).

Ist 1848 von Vögeli entdeckt. — Zusammensetzung: $3\,C_4H_5O\,.\,PO_5$. Es entsteht durch trockne Destillation der diäthyloxydphosphorsauren Salze, besonders des Bleisalzes (siehe weiter unten), in geringer Menge auch bei der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Aether oder Alkohol.

Wenn das diäthyloxydphosphorsaure Bleioxyd in einer Retorte mit der Vorsicht erhitzt wird, dass die Temperatur des bei 180° schmelzenden Salzes 190° C. nicht ganz erreicht, so destillirt das phosphorsaure Aethyloxyd als eine wasserhelle Flüssigkeit über und äthyloxydphosphorsaures Bleioxyd bleibt in der Retorte zurück. Die Zersetzung lässt sich demnach durch folgende einfache Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{2\left(\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\PbO\end{matrix}\right\}PO_5\right)}_{\text{Diäthyloxydphosphorsaures Bleioxyd}} = \underbrace{3\,C_4H_5O\,.\,PO_5}_{\text{Phosphorsaures Aethyloxyd}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2\,PbO\end{matrix}\right\}PO_5}_{\text{Aethyloxydphosphorsaures Bleioxyd.}}$$

Der auf diese Weise erhaltene Phosphorsäureäther, welcher noch Spuren von Wasser beigemengt enthält, ist ein farbloses, angenehm ätherartig riechendes Liquidum, in Aether, Alkohol und sogar im Wasser löslich, von fadem, Ekel erregendem Geschmack. Er reagirt völlig neutral, siedet bei circa 100° C. Chlorcalcium zerfliesst darin und kann daher nicht zur Entwässerung desselben dienen. Im Uebrigen ist sein chemisches Verhalten noch wenig bekannt.

## Diäthyloxydphosphorsäure.

Ebenfalls von Vögeli entdeckt. Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$. — Dieselbe bildet sich neben der Aethyloxydphosphorsäure durch Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure auf Aether und absoluten Alkohol, am besten und ergiebigsten, wenn man erstere bei gewöhnlicher Lufttemperatur unter einer Glasglocke mit absolutem Alkohol zusammenstellt und so allmälig durch den verdunstenden Alkohol vollständig zerfliessen lässt. Durch Eintragen der wasserfreien Phosphorsäure in Alkohol oder Aether unter äusserer Abkühlung wird weniger davon erhalten. Man verdünnt die zerflossene saure Masse mit der Vorsicht, dass sie sich nicht erhitzt, mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Blei-

oxyd und dampft die vom ungelöst gebliebenen phosphorsauren und äthyloxydphosphorsauren Bleioxyd abfiltrirte Salzlösung bei gelinder Wärme ein. Bei einer gewissen Concentration krystallisirt das diäthyloxydphosphorsaure Bleioxyd beim Erkalten in dem Caffein ähnlichen Gruppen aus. Durch Umkrystallisiren aus heissem absoluten Alkohol, der es beim Erkalten als seideglänzende, krystallinische Masse vollständig wieder fallen lässt, kann es leicht gereinigt werden.

Aus diesem Bleisalze lässt sich die Diäthyloxydphosphorsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die wässerige Lösung desselben leicht abscheiden. Die saure vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit hinterlässt jene beim Eindampfen im Vacuum über Schwefelsäure in Form eines unkrystallisirbaren Syrups, der jedoch etwas Aethyloxydphosphorsäure beigemengt enthält, da erstere gleich bei der Zersetzung des Bleisalzes eine partielle Umwandlung erleidet in Phosphorsäureäther und Aethyloxydphosphorsäure.

Die Diäthyloxydphosphorsäure besitzt eine stark saure Reaction, und verträgt weder im concentrirten noch verdünnten Zustande Erwärmen. Die dabei auftretenden Zersetzungsproducte sind die eben angegebenen. Beim Erhitzen der concentrirten Säure entweichen zuerst stechend saure Dämpfe, dann tritt deutlich der Geruch nach Phosphorsäureäther auf und zuletzt erfolgt heftiges Aufbrausen der Masse mit Hinterlassung von Phosphorsäure.

Die diäthyloxydphosphorsauren Salze sind, so weit die Erfahrung reicht, im Wasser löslich, wodurch diese Säure von der Aethyloxydphosphorsäure leicht zu unterscheiden und zu trennen ist. Sie werden am besten durch doppelte Zersetzung aus dem Bleisalze gewonnen. Ausser dem letzteren ist von denselben nur das Kalksalz genauer untersucht.

Diäthyloxydphosphorsaurer Kalk, $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\ CaO\end{matrix}\right\}.PO_5$, krystallisirt beim Erkalten der concentrirten warmen Lösung in Wasser, oder beim freiwilligen Verdunsten derselben, in seideglänzenden Gruppen, aus verdünntem Alkohol in Nadeln. Er ist in Wasser sehr leicht löslich, schwierig in verdünntem, wenig löslich in absolutem Alkohol. Durch Erhitzen verliert das Salz kein Wasser, sondern zersetzt sich, ohne zu schmelzen, in phosphorsaures Aethyloxyd, welches überdestillirt, und zurückbleibenden geschwärzten phosphorsauren Kalk.

Das Diäthyloxydphosphorsaure Bleioxyd, $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\ PbO\end{matrix}\right\}.PO_5$, dessen Bereitung schon oben angegeben ist, löst sich in Wasser, besonders in der Wärme, sowie in kaltem verdünnten und $40^0$ warmem absoluten Alkohol leicht, in kaltem absoluten Alkohol dagegen sehr schwer. Beim langsamen Verdunsten seiner wässerigen Lösung schiesst es meist in schönen Nadeln an. Es schmilzt bei $180^0$ C. und erstarrt wieder bei $175^0$ C. zu einer sternförmig krystallinischen Masse. Doch lässt es sich nur sehr schwer ohne Zersetzung vollständig schmelzen; denn wie oben

S. 144 erwähnt, zerlegt es sich schon wenige Grade über seinem Schmelzpunkte unter Ausgabe von phosphorsaurem Aethyloxyd, wobei äthyloxydphosphorsaures Bleioxyd zurückbleibt. Wenn man über 200° C. erhitzt, so erhält man ein bräunliches, brenzlich riechendes Destillat. Dieses Salz liefert von allen diäthyloxydphosphorsauren Salzen die grösste Ausbeute an Phosphorsäureäther.

Das Barytsalz ist wie im Wasser, so auch in verdünntem Alkohol leicht löslich und krystallisirt daraus beim vorsichtigen Verdampfen, am besten im Vacuum über Schwefelsäure, in Nadeln und Blättern. — Das Magnesiasalz ist schwierig, das Kupfersalz gar nicht zum Krystallisiren zu bringen; das Nickelsalz krystallisirt aus der warmen concentrirten Lösung in zu Gruppen vereinigten Blättern, die Krystallwasser enthalten.

## Aethyloxydphosphorsäure (Aetherphosphorsäure).

Von Lassaigne 1820 entdeckt; später von Pelouze und Liebig genauer untersucht. — Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\2HO\end{matrix}\right\} . PO_5$.

Diese Säure bildet sich beim Vermischen von gleichen Theilen 95gradigen Alkohols und syrupsdicker Phosphorsäure. Das sich stark erhitzende Gemenge wird einige Zeit auf der Temperatur von 80° C. erhalten, nach etwa 24 Stunden mit der siebenfachen Menge Wasser verdünnt, darauf mit fein geschlämmtem kohlensaurem Baryt neutralisirt, und nachher so lange gekocht, bis der freie Alkohol verjagt ist. Aus der heiss filtrirten Salzlösung scheidet sich dann beim Erkalten der äthyloxydphosphorsaure Baryt krystallinisch ab. — Um daraus die freie Säure zu gewinnen, löst man das Salz wiederum in Wasser und fällt den Baryt genau durch Schwefelsäure aus. Die vom schwefelsauren Baryt abfiltrirte saure Flüssigkeit kann durch Abdampfen zuerst bei gelinder Wärme, hernach im Vacuum über Schwefelsäure zur Consistenz eines Oeles concentrirt werden.

Die Aethyloxydphosphorsäure scheint ebensowenig wie die Diäthyloxydphosphorsäure zu krystallisiren. Sie ist ein farb- und geruchloses Liquidum von beissendem, stark saurem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Die verdünnte wässerige Lösung verträgt Siedhitze, ohne sich zu zersetzen. Wenn sie eine gewisse Concentration erlangt hat, so zerfällt sie beim Erhitzen, indem sie zunächst Aether und Alkohol, hernach ölbildendes Gas ausgiebt und durch Kohle geschwärzte Phosphorsäure hinterlässt. — Bei gewöhnlicher Temperatur hält sich die concentrirte Säure im Vacuum völlig unverändert. Sie ist demnach weit beständiger, als die Aethyloxydschwefelsäure.

Die verdünnte Aethyloxydphosphorsäure treibt nicht nur die Kohlensäure aus ihren Verbindungen mit Leichtigkeit aus, sondern löst auch

Zink und Eisen schon in der Kälte unter Wasserstoffentwickelung. Sie coagulirt Eiweiss, gleichgültig ob sie durch Einwirkung der gewöhnlichen oder der vorher geglühten Phosphorsäure auf Alkohol erzeugt ist. — Wie oben S. 144 erwähnt, entsteht die Aethyloxydphosphorsäure auch aus wasserfreier Phosphorsäure und absolutem Alkohol neben Diäthyloxydphosphorsäure und phosphorsaurem Aethyloxyd.

Die äthyloxydphosphorsauren Salze werden theils durch Neutralisation der freien Säure mit den Metalloxyden oder kohlensauren Basen, theils durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit den betreffenden schwefelsauren Verbindungen erhalten. Sie zeichnen sich durch grosse Beständigkeit aus und vertragen im trocknen Zustande meist eine Temperatur von 200° C. Für sich der trocknen Destillation unterworfen, geben sie keinen Aether; aber wenn man sie, mit Kalihydrat innig gemengt, vorsichtig erhitzt, so erhält man als Destillat Alkohol und Aether. Einige derselben, z. B. das Kalk-, Blei-, Silber-, Quecksilber- und Zinnoxydulsalz, sind im Wasser schwer löslich und unterscheiden sich dadurch von den analogen diäthyloxydphosphorsauren Salzen. Die übrigen Salze lösen sich meist leicht im Wasser. Saure äthyloxydphosphorsaure Salze von ähnlicher Constitution, wie das sogenannte Phosphorsalz, deren eines Basisatom Aethyloxyd, das zweite ein Metalloxyd und das dritte Wasser ist, sind bis jetzt ebensowenig dargestellt, als solche, welche zwei verschiedene Metalloxyde neben dem Aethyloxyd enthalten.

Aethyloxydphosphorsaurer Baryt, $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,BaO \end{matrix}\right\} . PO_5 + 12\,HO$, auf die oben angegebene Weise dargestellt, krystallisirt in farblosen, kurzen, geraden rhombischen Säulen oder Tafeln, die an der Luft verwittern und durch Erhitzen bis 120° C. ihr Krystallwasser vollständig verlieren, ohne weitere Zersetzung zu erleiden. Völlig entwässert, zieht es aus der Luft Wasser wieder mit grosser Begierde an. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich und auch in kaltem Wasser wenig leicht löslich. Am reichlichsten löst es sich in Wasser von 40° C. Eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung setzt das Salz nicht nur beim Erkalten, sondern auch bei stärkerem Erhitzen krystallinisch, und zwar stets mit 12 At. Krystallwasser ab.

Aethyloxydphosphorsaurer Kalk, $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,CaO \end{matrix}\right\} . PO_5 + 4\,HO$, schlägt sich beim Vermischen der wässerigen Lösung des Barytsalzes mit Chlorcalciumlösung in glänzenden, glimmerartigen Blättchen nieder, ist schwierig in reinem, aber leicht in saurem Wasser löslich.

Aethyloxydphosphorsaures Bleioxyd, $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,PbO \end{matrix}\right\} . PO_5$, scheidet sich ohne Krystallwasser als weisses krystallinisches Pulver aus, wenn man die Auflösung des Barytsalzes mit essigsaurem Bleioxyd vermischt. Es zeichnet sich vor allen anderen durch seine Schwerlöslichkeit aus.

Das schwerlösliche, Wasser enthaltende Silbersalz wird auf gleiche Weise durch Fällung mit salpetersaurem Silberoxyd erhalten und ist im Ansehen dem Kalksalze ähnlich. Das Strontiansalz krystallisirt schwierig und ist in heissem Wasser weniger löslich als in kaltem, in Alkohol, der es aus der wässerigen Lösung fällt, unlöslich. Das Kali- und Natronsalz sind sehr leicht löslich im Wasser, und schwer krystallisirt zu erhalten. Die trocknen Krystalle zerfliessen an der Luft; beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser.

Der vorigen Säure reiht sich die von Cloez entdeckte Aethyloxydschwefelphosphorsäure, $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} . P(S_2O_3)$, an, welche man ihrer Zusammensetzung und Entstehung nach als Aethyloxydphosphorsäure betrachten kann, deren Phosphorsäure $^2/_5$ ihres Sauerstoffgehalts durch eine äquivalente Menge Schwefel ersetzt enthält. Sie entsteht beim Zusammenbringen von wasserhaltigem Alkohol mit Phosphorschwefelchlorid, der schweren öligen Flüssigkeit, welche man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Phosphorsuperchlorid erhält. Aus 1 At. Phosphorschwefelchlorid, 1 At. Alkohol und 4 At. Wasser bilden sich 1 At. Aethyloxydschwefelphosphorsäure und 3 At. Chlorwasserstoffsäure:

$$C_4H_5O . HO + P(S_2Cl_3) + 4\,HO = \left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,HO \end{matrix}\right\} . P(S_2O_3) + 3\,HCl.$$

Diese Säure sowie ihre Salze sind noch wenig untersucht. Letztere erhält man, nach Cloez, durch Neutralisation der sauren Flüssigkeit, welche aus der Einwirkung von Phosphorschwefelchlorid auf Alkohol resultirt, mit Metalloxyden oder den entsprechenden kohlensauren Verbindungen. Sie sind meist leicht im Wasser löslich, krystallisirbar und müssen durch wiederholtes Umkrystallisiren von den gleichzeitig gebildeten Chloriden getrennt werden.

Das Barytsalz ist nach der Formel: $\left.\begin{matrix} C_4H_5O \\ 2\,BaO \end{matrix}\right\} . P(S_2O_3) + HO$ zusammengesetzt. Das Kali- und Natronsalz lassen sich am leichtesten direct durch Zersetzung des Phosphorschwefelchlorids mit alkoholischer Kali- oder Natronlauge erhalten. Sie sind im Wasser sehr leicht löslich.

Wir haben im Obigen die unter den Namen Diäthyloxydphosphorsäure, Aethyloxydphosphorsäure und Aethyloxydschwefelphosphorsäure beschriebenen sauren Verbindungen und ihre Salze als wahre Salze der dreibasischen Phosphorsäure kennen gelernt, in denen zwei oder drei Atome Aethyloxyd als Basis enthalten sind. Der eigenthümliche Umstand, dass dieses Aethyloxyd weniger leicht als die übrigen Basisatome gegen andere Oxyde ausgetauscht werden kann, und demnach, wie es scheint, fester gebunden ist, hat zu der Vermuthung Veranlassung gegeben, dass

jenes gar nicht als Basis darin fungire, sondern, wie namentlich Berzelius von der Aethyloxydphosphorsäure annahm, mit der wasserfreien Phosphorsäure eine sogenannte gepaarte Säure bilde, die zweibasisch sei.

Abgesehen davon, dass wir aus den äthyloxydphosphorsauren Salzen, durch Erhitzen mit Kalihydrat, das Aethyloxyd in Form von Alkohol leicht abzuscheiden vermögen und dann gewöhnliche Salze der dreibasischen Phosphorsäure erhalten, so hat jene Annahme auch durch die spätere Entdeckung der Diäthyloxydphosphorsäure und des phosphorsauren Aethyloxyds sehr an Wahrscheinlichkeit verloren. Dass die äthyloxyd- und diäthyloxydphosphorsauren Salze das Aethyloxyd fester gebunden enthalten, als die anderen Basisatome, beobachten wir nicht bloss in ganz gleicher Weise bei der Aethyloxydschwefelsäure, sondern auch noch bei vielen anderen Aethylverbindungen. Gelingt es doch ebenfalls nicht, das Aethyl des Aethylchlorürs durch salpetersaures Silberoxyd oder durch Alkalien vom Chlor zu trennen.

Die Diäthyloxydphosphorsäure und Aethyloxydphosphorsäure lassen sich ausserdem, ähnlich der Aetherschwefelsäure, als Doppelsäuren betrachten, die erstere als $3\,HO \,.\, PO_5 + 2\,(3\,C_4H_5O \,.\, PO_5)$, letztere als $2\,(3\,HO \,.\, PO_5) + 3\,C_4H_5O \,.\, PO_5$, und erscheinen demnach als Verbindungen von phosphorsaurem Aethyloxyd mit dreibasischem Phosphorsäurehydrat in zwei verschiedenen Verhältnissen. Gegen diese Vorstellungsweise spricht zunächst der Umstand, dass das diäthyloxydphosphorsaure Bleioxyd beim Erhitzen nicht, wie man erwarten sollte, in 1 At. phosphorsaures Bleioxyd und 2 At. phosphorsaures Aethyloxyd zerfällt, sondern ätherphosphorsaures Bleioxyd hinterlässt, wobei nur die Hälfte seines Phosphorsäuregehalts in Form von phosphorsaurem Aethyloxyd überdestillirt (vergl. S. 144). — Ausserdem würde sich die in jenen Doppelsäuren vorhanden gedachte Phosphorsäure von der gewöhnlichen Phosphorsäure wesentlich dadurch unterscheiden, dass alle drei basische Wasseratome zugleich durch Kali und Natron ausgetrieben werden (äthyloxydphosphorsaures Natron $= 2\,(3\,NaO \,.\, PO_5) + 3\,C_4H_5O \,.\, PO_5$), obschon durch Sättigen der gewöhnlichen dreibasischen Phosphorsäure mit Natronlauge nur die Verbindung: $\left.\begin{matrix}2\,NaO\\HO\end{matrix}\right\} .\, PO_5$ erhalten wird. Nimmt man noch hinzu, dass die letztere Hypothese zu sehr complicirten Formeln führt, so möchte ihr auch in dieser Beziehung kein Vorzug einzuräumen sein.

## Aethyloxydphosphorige Säure.

Wie die Phosphorsäure, so verbindet sich auch die phosphorige Säure mit Aethyloxyd zu äthyloxydphosphoriger Säure, wenn sie im *status nascens* mit Alkohol in Berührung gelangt. Eine dem phosphorsauren Aethyloxyd entsprechende Verbindung der phosphorigen Säure dagegen, nämlich ein neutrales phosphorigsaures Aethyloxyd, ist noch nicht bekannt.

Die bemerkenswerthe Thatsache, dass die phosphorigsauren Salze

ohne Ausnahme die Elemente des Wassers enthalten, und dass es nicht gelingt, ohne totale Zerstörung derselben Wasser daraus abzuscheiden, lässt vermuthen, dass dasselbe nicht als solches in den Salzen existire. Wenn es auch aus Mangel an Beobachtungen gegenwärtig nicht möglich ist, eine Ansicht über die Rolle zu begründen, welche der Wasserstoff in jenen Verbindungen spielt, so lässt sich darüber doch wenigstens eine Vermuthung aussprechen, zu welcher die neuesten Entdeckungen der sogenannten gepaarten Radicale, des Stibmethyls, Stannäthyls u. a., in Verbindung mit der kaum zu bezweifelnden Vorstellung, dass die Phosphorwasserstoffe Körper analoger Art seien, unmittelbar hinführen. Seitdem wir wissen, dass die in ihren chemischen Beziehungen dem Phosphor ähnlichen Elemente, Arsenik und Antimon, mit den Aetherradicalen sich zu neuen gepaarten Radicalen vereinigen, welche in der unorganischen Chemie sich zum Theil in dem Arsen- und Antimonwasserstoff repräsentirt finden, und da wir ähnliche gepaarte Kohlenstoffradicale in den fetten Säuren annehmen, die sich als Analoga des wasserstoffgepaarten Kohlenstoffs: $H^\frown C_2$, des Formyls, darstellen, so halte ich die Annahme durchaus nicht für allzu gewagt, dass ausser den bekannten Phosphorwasserstoffen noch ein anderer von der Zusammensetzung HP existire, und dass eben dieser das eigentliche Radical der phosphorigen Säure sei, während das bekannte Radical $H_2P$ wahrscheinlich in der unterphosphorigen Säure auftritt. Die rationelle Zusammensetzung der phosphorigsauren Salze würde hiernach durch die Formel: $2MO \,.\, H^\frown PO_4$, die der unterphosphorigsauren Salze durch $MO \,.\, H_2{}^\frown PO_3$ auszudrücken sein. Es ist zu beachten, dass auch hier, wie in so vielen anderen Fällen (vergl. S. 22) die Zahl der Sauerstoffatome, welche sich mit dem Phosphor zur höchsten Oxydationsstufe vereinigen, sich in demselben Verhältniss verringert, als die Zahl der Wasserstoffatome zunimmt, welche mit dem Phosphor zu neuen gepaarten Radicalen zusammentreten. Auffallender Weise nimmt auch mit dem Sauerstoffgehalt jener Verbindungen zugleich die Sättigungscapacität derselben ab, eine Erscheinung, die vielleicht auch einen tiefer liegenden Grund hat, als wir gegenwärtig vermuthen. — Eine weitere Stütze für die Ansicht, dass Phosphorwasserstoffe als wahre Radicale in den unterphosphorigsauren und phosphorigsauren Salzen enthalten sind, liesse sich vielleicht auch noch der Thatsache entlehnen, dass die trocknen Salze beider Säuren beim Erhitzen Phosphorwasserstoffgas ausgeben.

Wenden wir diese Hypothese auf die äthyloxydphosphorige Säure an, so entspricht ihrer Zusammensetzung die rationelle Formel:
$\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}H^\frown PO_4$. Diese von Wurtz 1846 entdeckte Säure entsteht durch Einwirkung von Dreifach-Chlorphosphor auf Alkohol. Man tropft in Alkohol von 90% unter beständiger Abkühlung von aussen Dreifach-Chlorphosphor, so lange derselbe noch eine lebhafte Reaction verursacht. Hierbei entstehen äthyloxydphosphorige Säure, Chlorwasserstoffsäure, Chloräthyl

und noch etwas freie phosphorige Säure als zufälliges Nebenproduct: $2(C_4H_5O \cdot HO) + 2HO + PCl_3 = \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\} \cdot H^{\frown}PO_4 + C_4H_5Cl + 2HCl$. Die Chlorwasserstoffsäure und das Chloräthyl werden durch gelindes Erwärmen, am besten im luftverdünnten Raume entfernt, indem man zwischen die Luftpumpe und das die saure Flüssigkeit enthaltende Gefäss eine lange, mit Kalistückchen gefüllte Röhre einschaltet. Die zurückbleibende syrupartige Säure wird darauf mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, wobei sich die phosphorige Säure als unlöslicher phosphorigsaurer Baryt ausscheidet. Die davon abfiltrirte Lösung enthält den äthyloxydphosphorigsauren Baryt, meist noch mit etwas Chlorbaryum gemengt. Um ihn davon zu trennen, dampft man im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne ab, zieht den Rückstand mit absolutem Alkohol aus und verdampft die vom ungelösten Chlorbaryum abfiltrirte Flüssigkeit abermals im luftleeren Raume zur Trockne.

Aus der Lösung dieses Barytsalzes lässt sich die Säure mittelst Schwefelsäure abscheiden; allein es gelingt nicht, sie zu concentriren, noch in verdünntem Zustande lange zu erhalten; denn sie zersetzt sich äusserst leicht in Alkohol und phosphorige Säure.

Die äthyloxydphosphorigsauren Salze werden am besten durch doppelte Zersetzung aus jenem Barytsalz dargestellt. Sie sind zwar beständiger als die freie Säure, aber ebenfalls sehr geneigt, sich in Alkohol und phosphorige Säure zu zerlegen. Sie sind in Wasser löslich, grösstentheils amorph. Nur das Bleisalz krystallisirt.

Aethyloxydphosphorigsaures Kali, auf obige Weise aus dem Barytsalz dargestellt, trocknet beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure zu einem nicht krystallisirbaren dicken Syrup ein.

Aethyloxydphosphorigsaurer Baryt, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\BaO\end{matrix}\right\} \cdot H^{\frown}PO_4$, dessen Darstellung bereits beschrieben ist, bildet eine in Wasser und Alkohol lösliche, weisse, brüchige Masse, die an der Luft zerfliesst. Durch Aether, worin das Salz unlöslich ist, wird es aus der alkoholischen Lösung gefällt. An der Luft erhält es sich bei Ausschluss von Feuchtigkeit unverändert; aber die wässerige Lösung erleidet nach und nach eine Zersetzung in Alkohol und sauren phosphorigsauren Baryt, der sich bei hinreichender Concentration in Krystallen abscheidet. In höherer Temperatur wird das Salz unter Aufblähen leicht und vollständig zerstört, indem zuerst brennbare Zersetzungsproducte des Aethyloxyds, später Phosphorwasserstoff auftreten, und ein rother Rückstand hinterbleibt, der ausser einer rothen, phosphorhaltigen Substanz, hauptsächlich aus phosphorsaurem Baryt besteht.

Aethyloxydphosphorigsaures Bleioxyd, $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\PbO\end{matrix}\right\} \cdot H^{\frown}PO_4$, wird am besten durch Neutralisation der aus dem Barytsalz durch Schwe-

felsäure frisch bereiteten Säure mit kohlensaurem Bleioxyd und nachheriges Abdampfen der filtrirten Salzlösung im Vacuum über Schwefelsäure erhalten. Es scheidet sich dann in glänzenden, fettig anzufühlenden Kryställchen ab, die sich an der Luft unverändert erhalten. Es ist auch in Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Die wässerige Lösung zersetzt sich nach längerer Zeit unter Abscheidung von phosphorigsaurem Bleioxyd.

Das Kupfersalz trocknet im Vacuum zu einer weichen und zerfliesslichen blauen Masse ein, die sich nach und nach unter Ausscheidung von metallischem Kupfer zersetzt.

Ein unterphosphorigsaures Aethyloxyd ist bis jetzt noch nicht dargestellt.

## Ueberchlorsaures Aethyloxyd.

Von Clark Hare und Boyle 1841 entdeckt. Von den Sauerstoffsäuren des Chlors ist die Ueberchlorsäure die einzige, welche mit Aethyloxyd verbunden werden kann.

Das überchlorsaure Aethyloxyd ist eine farblose, in Wasser untersinkende, damit nicht mischbare Flüssigkeit von angenehmem Geruch und süsslichem, hintennach beissendem Geschmack. Es ist mit Alkohol mischbar und wird aus dieser Lösung durch Wasser, jedoch nicht ganz ohne Zersetzung, wieder gefällt. Alkoholische Kalilösung zerlegt es augenblicklich unter Abscheidung von überchlorsaurem Kali. Es ist im reinen Zustande äusserst leicht zersetzbar und explodirt nicht bloss durch Entzünden, Reiben oder Stossen, sondern zuweilen selbst ohne alle sichtliche äussere Veranlassung heftiger als irgend ein anderer Körper. Der kleinste Tropfen zerschmettert eine offene Porzellanschale, auf der er liegt, zu Pulver. Aus diesem Grunde hat das überchlorsaure Aethyloxyd auch nicht analysirt werden können; doch geht aus seiner Entstehungsweise wie aus seinem Verhalten gegen weingeistige Kalilauge deutlich hervor, dass wir es nach der Formel $C_4H_5O . ClO_7$ zusammengesetzt zu betrachten haben.

Es gelingt nicht, wie Weppen nachgewiesen hat, diese Aetherart durch Destillation von Alkohol mit concentrirter Ueberchlorsäure zu gewinnen, da in diesem Falle nur gewöhnlicher Aether entsteht. Man erhält sie jedoch leicht durch Destillation eines innigen Gemenges gleicher Atomgewichtsmengen von trocknem überchlorsauren Baryt und krystallisirtem ätherschwefelsauren Baryt, von welchem man jedoch wegen der Gefahr einer Explosion höchstens 5 Gramme auf einmal anwenden darf. Es darf aus demselben Grunde ebenfalls nicht unterlassen werden, die Destillation hinter einem Bretterschirme vorzunehmen, dessen Oeffnungen zum Beobachten mit dicken Glasplatten bedeckt sind, und die Hände durch dicke lederne Handschuhe zu schützen.

Die kleine Retorte, welche obige Mischung enthält, taucht man nebst

einem Thermometer in ein Oelbad, welches durch eine leicht bewegliche Spirituslampe von unten allmälig erhitzt wird. Mit dem Hals derselben ist ein durch Eiswasser kalt gehaltener kleiner Kühlapparat verbunden, welcher in eine unten zugeschmolzene Glasröhre mündet, die als Vorlage dient und ebenfalls mit Eis umgeben sein muss. Wenn die Temperatur des Oelbades 100° C. anfängt zu übersteigen, so beginnt die Zersetzung. Man darf dann nur sehr allmälig stärker erhitzen, aber nicht stärker, als bis 170° C. Bei gehöriger Berücksichtigung dieser Bedingungen ist eine Gefahr der Explosion weniger leicht zu befürchten. Weit gefährlicher ist die Handhabung des gewonnenen Destillationsproductes selbst. Man vermischt dasselbe, ohne das Gefäss unmittelbar mit der Hand zu fassen, mit absolutem Alkohol, mit welchem das überchlorsaure Aethyloxyd eine so wenig explosive Lösung bildet, dass dieselbe selbst beim Entzünden ruhig verbrennt, fällt von dieser Lösung jedesmal einen kleinen Theil mit Wasser und bringt diese wässerige Flüssigkeit auf ein benetztes Filter, von dem das Wasser abtropft, während jener Aether als ein Tropfen darauf zurückbleibt. Auffallender Weise kann man ihn mit Wasser bis zum Sieden desselben erhitzen, ohne dass er explodirt.

## Verbindungen der Borsäure und Kieselsäure mit Aethyloxyd.

Die Borsäure und Kieselsäure verbinden sich beide mit Aethyloxyd in verschiedenen Verhältnissen zu indifferenten Körpern, welche hinsichtlich ihrer Zusammensetzung von den übrigen Aetherarten wesentlich darin abweichen, dass sie bald mehr bald weniger Aethyloxyd mit den Säuren verbunden enthalten, als in den eigentlichen neutralen Salzen vorhanden sein müsste. Wir kennen bis jetzt von der Borsäure die Verbindungen $3\,C_4H_5O\,.\,BO_3$; $2\,C_4H_5O\,.\,3\,BO_3$; $C_4H_5O\,.\,BO_3$ und $C_4H_5O\,.\,2\,BO_3$, welche man zur Unterscheidung basisches, anderthalb, neutrales und saures borsaures Aethyloxyd nennen kann, und von der Kieselsäure drei Verbindungen $3\,C_4H_5O\,.\,SiO_3$ (basisches kieselsaures Aethyloxyd), $3\,C_4H_5O\,.\,2\,SiO_3$ (halbbasisches kieselsaures Aethyloxyd) und $3\,(C_4H_5O)\,.\,4\,SiO_3$ (saures kieselsaures Aethyloxyd). Diese sehr ungewöhnlichen Zusammensetzungen erinnern an die ebenso complicirten Verbindungsverhältnisse der mineralischen Silicate. Es ist sehr wahrscheinlich, dass einige jener Aetherarten nicht einfache Verbindungen, sondern Doppelverbindungen sind. Uebrigens fussen gegenwärtig noch alle Versuche, die näheren Glieder dieser muthmaasslichen Doppelverbindungen zu bestimmen, nur auf individuellen Ansichten. Wenn z. B. der Aether $3\,C_4H_5O\,.\,4\,SiO_3$ als Doppelverbindung von $2\,(C_4H_5O\,.\,SiO_3) + C_4H_5O\,.\,2\,SiO_3$ hingestellt wird (Berzelius), so hat diese Vorstellungsweise für jetzt nicht mehr Berechtigung als eine andere, wie sie z. B. die Formel: $2\,C_4H_5O\,.\,3\,SiO_3 + C_4H_5O\,.\,SiO_3$ ausspricht, da keine derselben aus der Bildungsweise und dem chemischen Verhalten

des kieselsauren Aethyloxyds, noch endlich aus Analogien ein Argument für sich entlehnen kann. Es bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten, über obige Verbindungsverhältnisse Licht zu verbreiten.

## Borsaures Aethyloxyd.

Es sind vier verschiedene Verbindungen der Borsäure und des Aethyloxyds dargestellt, ein basisches, ein anderthalb, ein neutrales und ein saures borsaures Aethyloxyd.

Das basische borsaure Aethyloxyd, $3\,C_4H_5O.BO_3$, ist von Ebelmen und Bouquet 1846 entdeckt.

Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, ziemlich angenehmem Geruch und gewürzhaftem, brennendem, zugleich bitterem Geschmack, siedet unverändert bei 119° C. Sein specif. Gewicht beträgt 0,8849 bei 0° C. Es ist entzündlich und verbrennt mit grüner Flamme, unter Erzeugung eines weissen Rauchs von Borsäure, ohne einen Rückstand zu hinterlassen (Ebelmen). Nach Bowman soll jedoch geschmolzene Borsäure zurückbleiben. Es löst sich leicht in Alkohol und Aether, ebenso in Wasser, in letzterem jedoch nicht ohne Zersetzung; denn schon nach wenigen Augenblicken beginnt Borsäure daraus sich abzusetzen, unter gleichzeitiger Bildung von Alkohol. Dieselbe Veränderung erleidet es auch an der Luft.

Obige Verbindung entsteht durch Einleiten von dreifach Chlorbor in absoluten Alkohol. Man verfährt am besten so, dass man über ein inniges Gemenge von wasserfreier Borsäure und Kohle (am besten Lampenruss), welches in einer langen, engen Porzellanröhre zum Glühen erhitzt ist, in langsamem Strome trocknes Chlorgas leitet, das frei werdende Gemenge von Chlorborgas und Kohlenoxyd durch ein mit feiner Kupferfeile gefülltes Rohr streichen und dann in einen von aussen stark abgekühlten Liebig'schen Kaliapparat treten lässt, welcher absoluten Alkohol enthält. Durch die Kupferfeile soll das Chlor, welches leicht unverbunden mit fortgeht, zurückgehalten werden. Das Borchlorid wird unter Wärmeentwickelung absorbirt, während das Kohlenoxydgas unzersetzt hindurchstreicht. Man sieht alsbald die Flüssigkeit sich trüben, und auf dem mit Salzsäure gesättigten Alkohol sich dann eine klare, leichtere Schicht absondern, deren Menge rasch zunimmt, und welche den Borsäure-Aether enthält. In diesem Zeitpunkt fängt Salzsäuregas an, in Strömen zu entweichen.

Wenn die obere Schicht sich zu vermehren aufhört, wird die Operation unterbrochen, jene abgenommen, mit einigen Tropfen absoluten Alkohols vermischt und aus einer tubulirten Retorte mit eingesetztem Thermometer destillirt. Zuerst geht Alkohol und Salzsäure weg; sobald die rasch steigende Siedetemperatur 115 C.° erreicht hat, wird die Vorlage gewechselt, und das zwischen 115° und 125° C. Uebergehende gesondert aufgefangen. Durch wiederholte fractionirte Destillation dieses Produc-

tes erhält man den Borsäure-Aether rein und von constantem Siedepunkt (119° C.).

Seine Bildung ist durch folgende Gleichung zu erklären:

$$3(C_4H_5O . HO) + BCl_3 = 3(C_4H_5O) . BO_3 + 3HCl.$$

Uebrigens scheint dieses basische borsaure Aethyloxyd nicht die einzige Verbindung zu sein, welche sich aus dem Alkohol und Chlorbor erzeugt. Der Rückstand, welcher bei der fractionirten Destillation des Rohproductes in der Retorte bleibt, nachdem die Siedetemperatur 125° C. erreicht hat, bildet nach dem Erkalten eine durchsichtige, feste, glasige Masse von sehr bitterem Geschmack, jedoch wesentlich verschieden von dem jenes basischen borsauren Aethyloxyds, dem es übrigens sehr ähnlich riecht. Es wird nicht so leicht, wie dieses, vom Wasser zerlegt. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel: $2(C_4H_5O) . 3BO_3$.

Die oben erwähnten drei anderen Verbindungen der Borsäure mit Aethyloxyd entstehen durch directe Einwirkung der Borsäure auf Alkohol (Ebelmen). Fein gepulverte wasserfreie Borsäure mit dem gleichen Gewicht absoluten Alkohols übergossen, erhitzt sich auf 50° C. Wird das Gemisch mit eingesenktem Thermometer destillirt, bis der Siedepunkt auf 110° C. gestiegen ist, das Destillat zurückgegossen und nochmals auf 110° C. erhitzt, so verwandelt sich während dessen die Borsäure in eine aufgequollene Masse, welche die anfangs noch darüber schwimmende Flüssigkeit nach 24 Stunden vollkommen einsaugt. Wenn man diesen halb festen, zuvor zerkleinerten Rückstand mit wasserfreiem Aether 24 Stunden lang digerirt und dann die von der ausgeschiedenen Borsäure abgegossene klare ätherische Lösung in einer Retorte so lange auf 100° C. erhitzt, bis nur noch in grösseren Zwischenräumen Tropfen in die Vorlage überfliessen, so bleibt ein klares, syrupartiges Liquidum zurück, welches 2 At. Aethyloxyd auf 3 At. Borsäure enthält (Städeler) und demnach dieselbe Zusammensetzung hat, wie die feste glasige Masse, welche bei der Destillation des rohen basischen borsauren Aethyloxyds in der Retorte als Rückstand hinterbleibt (siehe oben). Wenn diese syrupartige Flüssigkeit wirklich eine feste chemische Verbindung ist, so würde man sie

Anderthalb Borsäure-Aether, $2C_4H_5O . 3BO_3$, nennen können. Ueber ihr Verhalten gegen Alkohol wird gleich weiter die Rede sein. Diese Verbindung ist weder krystallisirbar, noch unzersetzt flüchtig. Wenn man sie in einem trocknen Luftstrome auf 100° C. erhitzt, so findet anfangs eine sehr merkliche Gewichtsabnahme statt, bis der Verlust einem Aequivalent neutralen borsauren Aethyloxyds gleichkommt. Später bleibt das Gewicht zwar auch nicht constant; allein der weitere Gewichtsverlust ist verhältnissmässig unbedeutend (Städeler). Der Rückstand ist seiner Zusammensetzung nach

Zweifach Borsäure-Aether, $C_4H_5O . 2BO_3$. Er bildet bei gewöhnlicher Temperatur eine durchsichtige, etwas weiche, glasartige

Masse von schwach ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack. Er brennt mit schön grüner, Dämpfe von Borsäure ausstossender Flamme und hinterlässt einen Rückstand von geschmolzener Borsäure; ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar; zersetzt sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung in sich ausscheidende Borsäure und Alkohol. Dieselbe Veränderung erleidet er an feuchter Luft. Zwischen 40° — 50° C. wird er klebend; über 200° C. an der Luft erhitzt, stösst er weisse Nebel aus, und zerlegt sich in noch höherer Temperatur unter Aufblähen in Alkohol, ölbildendes Gas und Borsäure. Da er, wie angeführt, durch anhaltendes Erhitzen bei 100° C. im trocknen Luftstrome am Gewicht noch verliert, und da dieser Verlust beim Erhitzen bis auf 200° C. noch beträchtlicher wird, so ist es leicht erklärlich, weshalb Ebelmen, der nur das auf 200° C. erhitzte Präparat untersuchte, bei der Analyse stets zu wenig Kohlenstoff und Wasserstoff fand.

Die Bildung des zweifach Borsäure-Aethers erhellt aus folgender Gleichung: $2\,C_4H_5O\,.\,3\,BO_3 = C_4H_5O\,.\,2\,BO_3 + C_4H_5O\,.\,BO_3$. Sowohl der zweifach, wie der anderthalb Borsäure-Aether lassen sich als Verbindungen von neutralem borsauren Aethyloxyd mit wasserfreier Borsäure in verschiedenen Verhältnissen betrachten:

$$2\,C_4H_5O\,.\,3\,BO_3 = 2\,(C_4H_5O\,.\,BO_3) + BO_3,$$
$$C_4H_5O\,.\,2\,BO_3 = C_4H_5O\,.\,BO_3 + BO_3.$$

Das neutrale borsaure Aethyloxyd, $C_4H_5O\,.\,BO_3$, entsteht, nach Städeler, durch Zersetzung des syrupartigen anderthalb Borsäure-Aethers mit absolutem Alkohol. Werden beide mit einander gemischt, so scheidet sich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung Borsäurehydrat ab, welches sich nach kurzem Erwärmen zu einer compacten Masse vereinigt, von der die Flüssigkeit leicht klar abgegossen werden kann. Um den Ueberschuss von Alkohol daraus zu verjagen, wird dieselbe einige Zeit auf 100° C. erhitzt, wobei sich meist noch etwas Borsäurehydrat abscheidet. Das hiervon abgegossene leicht bewegliche Liquidum hat die Zusammensetzung des neutralen borsauren Aethyloxyds. Uebrigens stimmt es in seinen Eigenschaften mit dem basischen borsauren Aethyloxyd nahe überein. Seine Bildung lässt sich durch die Gleichung: $2\,(2\,C_4H_5O\,.\,3\,BO_3) + C_4H_5O\,.\,HO = 5\,(C_4H_5O\,.\,BO_3) + HO\,.\,BO_3$ leicht erklären. Ob dasselbe flüchtig und unverändert destillirbar sei, ist nicht angegeben.

## Kieselsaures Aethyloxyd.

Wir kennen drei Verbindungen der Kieselsäure mit Aethyloxyd, ein basisches, halbbasisches und saures kieselsaures Aethyloxyd.

Basisches kieselsaures Aethyloxyd, $3\,C_4H_5O\,.\,SiO_3$, von Ebelmen 1846 entdeckt, entsteht durch Einwirkung von Alkohol auf Siliciumchlorid.

Es ist eine farblose, klare Flüssigkeit von ziemlich angenehmem Geruch und scharfem Geschmack; hat ein specifisches Gewicht von 0,933 bei 20° C., siedet bei 165°; seine Dampfdichte beträgt 7,32. Es brennt mit leuchtender Flamme, welche dabei sehr fein zertheilte Kieselsäure als Staub ausgiebt. Im Wasser, auf dem es schwimmt, ist es unlöslich, zersetzt sich jedoch damit nach längerer Zeit in Alkohol und Kieselsäure, welche sich gallertartig abscheidet. Dieselbe Veränderung erfolgt an feuchter Luft. Mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar, und wird aus diesen Lösungen durch Wasser wieder gefällt.

Schwefelsäure scheidet aus dem basisch kieselsauren Aethyloxyd sogleich Kieselsäure ab, und vereinigt sich mit dem Aethyloxyd zu Aetherschwefelsäure. — Auch Fluorwasserstoffsäure bewirkt eine rasche Zersetzung unter Ausstossung von Fluorsiliciumdämpfen; ebenso trocknes Chlorgas, welches damit chlorhaltige Producte erzeugt von noch unbekannter Zusammensetzung. — Aus seiner Auflösung in alkoholischer Kalilauge scheiden Säuren gelatinöse Kieselsäure ab. Alkoholische Ammoniakflüssigkeit löst es ebenfalls, jedoch nicht ohne Zersetzung; sie gesteht nach einiger Zeit durch sich ausscheidende gallertartige Kieselsäure.

Die Darstellung des basisch kieselsauren Aethyloxyds geschieht am besten so, dass man auf eine abgewogene Menge Chlorsilicium in kleinen Portionen nach und nach die gleiche Gewichtsmenge Alkohol giesst. Jeder Tropfen Alkohol bewirkt eine sehr lebhafte Reaction und Entwickelung salzsaurer Dämpfe, welche soviel Wärme bilden, dass die übrigens klar und farblos bleibende Flüssigkeit eine bedeutende Temperaturerniedrigung erfährt. Die Gasentwickelung hört auf, wenn eben so viel Alkohol zugesetzt ist, als das Gewicht des Chlorsiliciums beträgt. Man fügt dann noch $^1/_{10}$ vom Gewicht des schon angewandten Alkohols mehr hinzu und destillirt aus einer mit eingesetztem Thermometer versehenen Retorte. Zuerst entweicht viel Salzsäuregas, und bei etwa 90° eine kleine Quantität eines stark sauren, flüssigen Products; wenn die alsdann sehr rasch steigende Temperatur 160° C. erreicht hat, wird die Vorlage gewechselt, und die zwischen 160° und 180° C. in sehr reichlicher Menge übergehende Flüssigkeit gesondert aufgefangen. War der angewandte Alkohol vollkommen wasserfrei, so bleibt fast nichts in der Retorte zurück.

Dieses Destillat ist gewöhnlich schwach sauer von Salzsäure; man fügt deshalb ein wenig absoluten Alkohol zu, destillirt aufs Neue, wobei zuerst die Salzsäure mit den Alkoholdämpfen übergeht, und sammelt wiederum nur das zuletzt (zwischen 165° und 170° C.) Uebergehende. Durch neue fractionirte Destillation erhält man dann jene Aetherart rein und von constanter Siedetemperatur (165°). Ihre Bildung wird durch die Gleichung: $3\,(C_4H_5O\,.\,HO) + SiCl_3 = 3\,C_4H_5O\,.\,SiO_3 + 3\,HCl$ leicht erklärt.

Halbbasisches kieselsaures Aethyloxyd, $3\,C_4H_5O\,.\,2\,SiO_3$,

ist wie die vorhergehende Verbindung eine farblose, jedoch viel weniger leicht bewegliche Flüssigkeit als jene. Es besitzt einen nur schwachen Geruch und Geschmack, ist unlöslich in Wasser und zersetzt sich mit demselben sehr langsam. Aether und Alkohol lösen es in allen Verhältnissen auf. Es hat ein specif. Gewicht von 1,079 bei 24° C., siedet bei circa 360° C., ist brennbar, lässt sich jedoch nicht entzünden, wenn es nicht zuvor ziemlich stark erhitzt war.

Das halbbasische kieselsaure Aethyloxyd entsteht auf ähnliche Weise wie der basische Aether, nämlich durch Einwirkuug von Chlorsilicium auf wasserhaltigen Alkohol, wenn man auf Chlorsilicium, in einer tubulirten Retorte, eine Mischung von 1 At. absolutem Alkohol und 1 At. Wasser tropft in dem Verhältniss, dass auf 2 At. des ersteren 3 At. der letzteren Mischung kommen, oder in dem Gewichtsverhältniss von 100 Thln. Chlorsilicium, 57 Thln. absolutem Alkohol und 11 Thln. Wasser. Auch hier entweicht Salzsäuregas in Menge. Die in der Retorte befindliche Masse lässt sich bis auf 350° C. erhitzen, ohne dass eine erhebliche Menge eines flüchtigen Productes übergeht. In diesem Augenblick wird das Quecksilberthermometer herausgenommen, die Vorlage gewechselt, und dann stärker erhitzt, worauf alsbald das halbbasische kieselsaure Aethyloxyd als ein farbloses Product in reichlicher Menge überdestillirt. In der Retorte bleibt gewöhnlich etwas farblose, sehr poröse Kieselsäure zurück. Obige Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken: $3(C_4H_5O . HO) + 3HO + 2SiCl_3 = 3C_4H_5O . 2SiO_3 + 6HCl$.

Diese Aetherart lässt sich auch direct aus dem vorigen basischen kieselsauren Aethyloxyd gewinnen, wenn man eine abgewogene Menge davon in einer Mischung gleicher Aequivalente von absolutem Alkohol und Wasser auflöst, nämlich in dem Verhältniss von 2 At. des basischen Aethers und 3 At. dieses wasserhaltigen Alkohols, und hernach destillirt. Das Wasser vereinigt sich hierbei mit der Hälfte des im basisch kieselsauren Aethyloxyd enthaltenen zu Aethyloxydhydrat, welches sich zwischen 90° und 100° C. vollständig verflüchtigt. Der Siedepunkt der zurückbleibenden Masse steigt dann rasch auf 350° C., und bei einer wenige Grade höheren Temperatur destillirt halbbasischer Aether über. Jene Zersetzung erfolgt nach folgender Gleichung: $2(3C_4H_5O . SiO_3) + 3(C_4H_5O . HO) + 3HO = 3C_4H_5O . 2SiO_3 + 6(C_4H_5O . HO)$.

Eine dritte Verbindung der Kieselsäure mit Aethyloxyd, welche auf die gleiche Menge Aethyloxyd doppelt soviel Kieselsäure enthält, als der halbbasische Kieselsäureäther, und deshalb

Saures kieselsaures Aethyloxyd, $3C_4H_5O . 4SiO_3$, genannt ist, entsteht, wenn man zu dem halbbasischen Aether, oder zu dem bei der Darstellung des letzteren zwischen 200° und 350° C. übergehenden Product ein wenig wasserhaltigen Alkohol fügt und destillirt. Zuerst geht Alkohol über, dann bei circa 360° C. eine gewisse Menge halbbasischen

Kieselsäureäthers. Die Destillation wird in dem Augenblicke unterbrochen, wo die rückständige Flüssigkeit anfängt, klebrig zu werden, was man leicht an der Schwierigkeit erkennt, womit die Gasblasen aufsteigen. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer festen, durchsichtigen, etwas gelblichen Masse von glasigem Bruch. Diese ist das saure kieselsaure Aethyloxyd. Seine Entstehung erhellt aus folgender Gleichung: $2(3C_4H_5O \,.\, 2SiO_3) + 3(C_4H_5O \,.\, HO) + 3HO = 3C_4H_5O \,.\, 4SiO_3 + 6(C_4H_5O \,.\, HO)$.

Es ist in wasserfreiem Alkohol und Aether, sowie in den beiden anderen Kieselsäureäthern vollkommen löslich, in Wasser unlöslich. Bei 100° C. wird es weich, so dass sich die Kanten an Bruchstücken abrunden. In höherer Temperatur zerlegt es sich in halbbasisches kieselsaures Aethyloxyd, welches abdestillirt, und zurückbleibende Kieselsäure.

## Kohlensaures Aethyloxyd.

Kohlensäureäther, 1836 von Ettling entdeckt. — Zusammensetzung: $C_4H_5O . CO_2$.

Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, von angenehmem, erfrischendem Geruch und brennendem, aromatischem Geschmack, mit Alkohol und Aether mischbar, unlöslich in Wasser. Es hat ein specif. Gewicht von 0,975 bei 19° C.; siedet bei 125°; ist schwer entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Seine Dampfdichte beträgt 4,090 (Cahours); es enthält demnach 1 Vol. Aethyloxyd und 1 Vol. Kohlensäure von 2 Vol. auf 1 Vol. condensirt:

| | |
|---|---|
| 1 Vol Aethyloxyddampf . . . | 2,559 |
| 1 Vol. Kohlensäure . . . . . | 1,523 |
| 1 Vol. kohlensaures Aethyloxyd . | 4,082. |

Das kohlensaure Aethyloxyd kann auf verschiedene Weise erhalten werden; am reichlichsten gewinnt man es aus dem oxalsauren Aethyloxyd durch Zersetzung mittelst Kalium oder Natrium. Man bringt in reines, wasserfreies, oxalsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_2O_3$, eine farblose Flüssigkeit, deren Eigenschaften weiter unten beschrieben werden, Natriumkugeln und erwärmt gelinde, so dass das Metall aus der Natronschale, mit der es gewöhnlich bedeckt ist, herausschmilzt. Es bilden sich dann bei fortgesetztem Erhitzen um das Natrium gelbe Flocken, die allmälig an Volumen zunehmen und zuletzt dunkelroth werden. Wenn die Temperatur auf 130° C. gestiegen ist, beginnt eine lebhafte Entwicklung von Kohlenoxydgas, dem etwas Wasserstoff und Kohlenwasserstoff beigemengt ist. Das Erwärmen wird unter wiederholtem Zusatz von Natrium so lange fortgesetzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Es bleibt dann eine syrupartige, eigenthümlich riechende, dunkelrothe Masse zurück, die beim Erkalten steif wird. Wenn man dieselbe alsdann mit Wasser übergiesst, so scheidet sich das kohlensaure Aethyloxyd auf der Oberfläche der nun

rothbraun gefärbten wässerigen Lösung als leichtere Flüssigkeit ab. Dieselbe wird abgehoben, mit Wasser gewaschen, durch Chlorcalcium getrocknet, und destillirt, wobei zuerst Alkohol und Aether übergehen. Wenn die Siedetemperatur 125° C. erreicht hat, wird die Vorlage gewechselt und das spätere Destillat gesondert aufgefangen. Kleine Beimengungen von noch unzersetztem oxalsauren Aethyloxyd lassen sich durch Rectification dieses Destillats über Natrium entfernen.

Es ist unmöglich, auf die vorliegenden Thatsachen eine Erklärung des obigen Zersetzungsprocesses zu basiren, auch wenn man hinzunimmt, dass etwas oxalsaures Natron gebildet wird und dass ausserdem eine kohlenstoff- und sauerstoffreiche Natronverbindung zurückbleibt, aus welcher Säuren eine humusartige Säure, Nigrinsäure genannt, und Ameisensäure abscheiden. Die Zerlegung des oxalsauren Aethyloxyds in kohlensaures Aethyloxyd und Kohlenoxyd würde sehr einfach sein, wenn nicht gleichzeitig das Natrium oxydirt würde. Es bleibt späteren Forschungen vorbehalten, jenes Dunkel aufzuhellen.

Das kohlensaure Aethyloxyd entsteht ausserdem, jedoch nur in geringer Menge, durch Einwirkung von Wasser auf chlorkohlensaures Aethyloxyd unter Erzeugung von Salzsäure und Kohlensäure:

$$C_4H_5O.\left\{\begin{matrix}CO\,Cl\\CO_2\end{matrix}\right. + HO = C_4H_5O.CO_2 + HCl + CO_2.$$

Ferner bildet sich dasselbe gleichzeitig mit carbaminsaurem Aethyloxyd und Salmiak durch Zersetzung des Alkohols mittelst flüssigen Chlorcyans bei Gegenwart von Wasser, nach folgender Gleichung: $2(C_4H_5O . HO) + CyCl + 2HO = 2(C_4H_5O.CO_2) + H_4NCl$. Aus einer Auflösung von Chlorcyan in wasserhaltigem Alkohol scheidet sich, besonders wenn Sonnenlicht oder Wärme von 80° C. mitwirkt, nach einigen Tagen Chlorammonium ab. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann carbaminsaures Aethyloxyd, kohlensaures Aethyloxyd, Chloräthyl und noch freien Alkohol, die durch Destillation getrennt werden können. Zuerst gehen Chloräthyl und Alkohol über, dann nach Beseitigung des aufs Neue ausgeschiedenen Salmiaks, bei 130° C. das kohlensaure Aethyloxyd und zuletzt bei 180° carbaminsaures Aethyloxyd (Wurtz).

Endlich kann man dasselbe auch durch Destillation gleicher Atomgewichte von äthyloxydkohlensaurem Kali und äthyloxydschwefelsaurem Kali: $(KO.CO_2 + C_4H_5O.CO_2) + (KO.SO_3 + C_4H_5O.SO_3) = 2(C_4H_5O.CO_2) + 2(KO.SO_3)$ gewinnen.

Verwandlungen des kohlensauren Aethyloxyds. — Alkoholische Kalilauge zersetzt das kohlensaure Aethyloxyd leicht in kohlensaures Kali, welches sich unlöslich abscheidet, und Alkohol. — In wässerigem Ammoniak löst es sich langsam auf und zerlegt sich damit in carbaminsaures Aethyloxyd und Alkohol: $2(C_4H_5O.CO_2) + H_3N = C_4H_5O.\left\{\begin{matrix}CO, H_2N\\CO_2\end{matrix}\right. + C_4H_5O.HO$. — Chlorgas erzeugt mit dem kohlensauren Aethyloxyd zwei verschiedene Substitutionsproducte, worin

zwei und fünf Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind, je nachdem es im zerstreuten oder im directen Sonnenlichte darauf einwirkt, nämlich das kohlensaure Dichloräthyloxyd und das kohlensaure Perchloräthyloxyd (Cahours).

## Kohlensaures Dichloräthyloxyd,

zweifach gechlortes kohlensaures Aethyloxyd, $C_4\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O$. $CO_2$. Diese Verbindung entsteht, wenn man in eine, reines kohlensaures Aethyloxyd enthaltende Retorte im zerstreuten Lichte Chlorgas leitet. Dasselbe wird anfangs unter Wärmeentwicklung vollständig absorbirt, und nach einiger Zeit fängt Salzsäure an, in reichlicher Menge zu entweichen, worauf man die Flüssigkeit allmälig bis 80° C. erhitzt. Wenn bei dieser Temperatur das fortwährend eingeleitete Chlorgas unverändert hindurchgeht, unterbricht man die Gasentwicklung und treibt nun bei 75° C. durch einen Strom von Kohlensäure das freie Chlor und die Chlorwasserstoffsäure aus. Das Product wird darnach mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet.

Das so gewonnene kohlensaure Dichloräthyloxyd bildet ein farbloses, in Wasser untersinkendes und darin unlösliches Liquidum von stechendem Geruch. Auch an feuchter Luft bleibt es unverändert. Alkohol löst es auf. Es kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden. Sein Verhalten gegen Kalilauge ist nicht untersucht, doch lässt sich vermuthen, dass es dadurch in essigsaures und kohlensaures Kali und in Chlorkalium zerlegt wird.

## Kohlensaures Perchloräthyloxyd.

Fünffach gechlortes kohlensaures Aethyloxyd, $C_4Cl_5O.CO_2$, entsteht, wenn man durch kohlensaures Dichloräthyloxyd oder Kohlensäureäther (drei bis vier Tage lang bei Anwendung von etwa 10 Grm.) trocknes Chlorgas leitet, während die Flüssigkeit von den directen Sonnenstrahlen getroffen wird. Sie verwandelt sich dabei unter reichlicher Salzsäureentbindung in eine feste krystallinische Masse, die vom beigemengten Chlor und Salzsäuregas durch einen Strom von trockner Kohlensäure befreit, zur weiteren Reinigung zwischen Fliesspapier ausgepresst, dann mit einer kleinen Menge Aether rasch gewaschen, abermals zwischen Papier gepresst und zuletzt in dem luftleeren Raume über Schwefelsäure einige Tage getrocknet wird. So gereinigt stellt das kohlensaure Perchloräthyloxyd weisse Krystallnadeln dar, dem sogenannten fünffach gechlorten Aethyloxyd sehr ähnlich. Es besitzt einen schwachen Geruch, schmilzt bei 86° — 88° C. und erstarrt wieder bei 63° — 65° C. zu einer krystallinischen Masse. Es lässt sich nicht unzersetzt verflüchtigen, noch unverändert in Alkohol lösen. Wie es sich gegen Wasser und Aether verhält, ist nicht bekannt. Nach Malaguti erleidet es durch Wärme, Kalilauge, Ammoniak und Alkohol folgende

Zersetzungen. Beim Erhitzen bis zum Sieden zerfällt das kohlensaure Perchloräthyloxyd in seine näheren Bestandtheile, Kohlensäure und Perchloräthyloxyd, welches letztere sich im Abscheidungsmomente sogleich in das sogenannte Chloraldehyd (Trichloracetoxylchlorid) und Kohlensesquichlorid umwandelt: $2\,(C_4\,Cl_5\,O\,.\,C\,O_2) = (C_2\,Cl_3)^\frown C_2, O_2\,Cl + 2\,C_2\,Cl_3 + 2\,C\,O_2$.

Kochende Kalilauge zerlegt es in ähnlicher Weise in Kohlensäure und fünffach gechlortes Aethyloxyd, welches hierbei jedoch nicht als solches frei wird, sondern sofort durch Austausch zweier Atome Chlor gegen zwei Atome Sauerstoff in Chlorkalium und trichloressigsaures Kali zerfällt, welches letztere durch die überschüssige Kalilauge wieder in kohlensaures und ameisensaures Kali und Chlorkalium umgewandelt wird, so dass man als Endpunkte jener Zersetzung nur Chlorkalium, kohlensaures und ameisensaures Kali erhält:

$$\underbrace{C_4\,Cl_5\,O\,.\,C\,O_2}_{\text{Kohlensaures Perchloräthyloxyd}} + K\,O = \underbrace{C_4\,Cl_5\,O}_{\text{Perchloräther}} + K\,O\,.\,C\,O_2,$$

$$\underbrace{C_4\,Cl_5\,O}_{\text{Perchloräther}} + 3\,K\,O = \underbrace{K\,O\,.\,(C_2Cl_3)^\frown C_2, O_3}_{\text{Trichloressigsaures Kali}} + 2\,K\,Cl,$$

$$\underbrace{KO\,.\,(C_2Cl_3)^\frown C_2,O_3}_{\text{Trichloressigsaures Kali}} + 5KO + HO = \underbrace{KO\,.\,H^\frown C_2,O_3}_{\text{Ameisensaures Kali}} + 2\,(KO\,.\,CO_2) + 3\,KCl.$$

Ammoniakgas wird vom kohlensauren Perchloräther leicht absorbirt. Derselbe erwärmt sich damit und erweicht. Wenn man alsdann gelinde erwärmt, so erfolgt alsbald eine lebhafte Reaction. Unter starker Wärmeentwickelung entweicht ein dicker weisser Rauch, jedoch kein Wasser, und die dann gebräunte Masse wird wieder fest. Durch Pressen zwischen Filtrirpapier von einer beigemengten öligen Substanz befreit, besteht sie aus Salmiak, durch etwas Paracyan braun gefärbt, und einem in Aether mit gelber Farbe löslichen Körper, der sich beim freiwilligen Verdunsten desselben als eine voluminöse, blättrige, fettig anzufühlende Substanz von bitterem Geschmack absetzt, die sich in heissem Wasser löst, worauf beim Erkalten ein Körper in farrenkrautähnlich zusammengewachsenen Blättern krystallisirt. Malaguti, welcher denselben nach der Formel: $C_{10}\,H_6\,Cl_7\,N_3\,O_3$ zusammengesetzt betrachtet (*Annales de Chimie et de Physique* [3.] T. XVI, p. 38. ff.), nennt ihn Chlorocarbethamid, so wie das durch Einwirkung von Ammoniak auf diesen Körper erhaltene Ammoniaksalz, chlorocarbethaminsaures Ammoniak. Obschon diese scheinbar complicirten Zersetzungsverhältnisse bis jetzt noch nicht ganz aufgeklärt sind, so hat doch die von Gerhardt ausgesprochene Vermuthung grosse Wahrscheinlichkeit, dass die

von Malaguti Chlorocarbethamid genannte Substanz nichts Anderes, als unreines, sogenanntes Trichloracetamid (Trichloracetoxylamid) und das daraus gewonnene Ammoniaksalz trichloracetylsaures Ammoniumoxyd ist. Wenn man annimmt, dass bei der Einwirkung des Ammoniaks auf kohlensaures Perchloräthyloxyd aus der Kohlensäure und dem Ammoniak Carbamid gebildet wird, so erhält obige Zersetzung durch folgende Gleichung einen einfachen Ausdruck:

$$\underbrace{(C_4Cl_5O \,.\, CO_2)}_{\text{Kohlensaures Perchloräthyloxyd}} + 4\,H_3N = \underbrace{(C_2\,Cl_3)^\frown C_2\,O_2, H_2\,N}_{\text{Trichloracetamid}} + 2\,H_4\,N\,Cl + \underbrace{CO,H_2\,N.}_{\text{Carbamid.}}$$

Mit flüssigem Ammoniak zersetzt sich das kohlensaure Perchloräthyloxyd unter Zischen und Wärmeentwickelung in ähnliche Producte, Trichloracetamid, trichloracetylsaures Ammoniak und dessen Zersetzungsproducte, kohlensaures Ammoniak und Salmiak.

Alkohol löst das kohlensaure Perchloräthyloxyd unter schwacher Erwärmung und Zersetzung in Salzsäure, trichloracetylsaures und kohlensaures Aethyloxyd: $C_4\,Cl_5\,O \,.\, C\,O_2 + 2\,(C_4\,H_5\,O \,.\, H\,O) = 2\,HCl + C_4H_5O \,.\, (C_2\,Cl_3)^\frown C_2, O_3 + C_4\,H_5\,O \,.\, C\,O_2$, welche letztere durch Wasser in Gestalt eines schweren, aromatischen Oels abgeschieden werden. Durch Behandlung desselben mit wässerigem Ammoniak wird das trichloracetylsaure Aethyloxyd schnell zerstört, während das kohlensaure Aethyloxyd fast ganz unverändert bleibt.

## Aethyloxydkohlensäure.

Aetherkohlensäure. Wie die Schwefelsäure bildet auch die Kohlensäure mit Aethyloxyd ausser dem neutralen kohlensauren Aethyloxyd eine Aethersäure, welche jedoch so wenig beständig ist, dass sie im freien Zustande als $HO \,.\, C\,O_2 + C_4H_5\,O \,.\, C\,O_2$ noch nicht hat dargestellt werden können. Auch von ihren Salzen ist bis jetzt nur ein einziges bekannt, das äthyloxydkohlensaure Kali, welches indess ebensowenig, wie die entsprechenden äthyloxydschwefelsauren Salze durch directe Vereinigung ihrer näheren Bestandtheile, nämlich von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Aethyloxyd sich darstellen lässt.

Das äthyloxydkohlensaure Kali, $KO \,.\, C\,O_2 + C_4H_5O \,.\, CO_2$, entsteht, nach Dumas und Peligot, durch Einleiten von trockner Kohlensäure in eine Auflösung von stark geglühtem Kalihydrat in absolutem Alkohol. Die Flüssigkeit darf sich dabei nicht erhitzen, was sich einfach dadurch vermeiden lässt, dass man von Zeit zu Zeit wasserfreien Aether auf dieselbe giesst, durch dessen rasche Verdunstung in dem unabsorbirt hindurchströmenden Gase Kälte erzeugt wird. Nach und nach scheidet sich ein reichlicher Niederschlag von kohlensaurem Kali und äthyloxydkohlensaurem Kali aus. Man setzt alsdann der Flüssigkeit, ohne sie von dem Niederschlag zu trennen, ein gleiches Volu-

men wasserfreien Aether hinzu, der das noch aufgelöste ätherkohlensaure Kali vollständig ausfällt, filtrirt und schüttelt die auf dem Filter bleibende Masse mit absolutem Alkohol, welcher das letztere Salz löst, alles kohlensaure Kali dagegen ungelöst lässt. Aus der filtrirten alkoholischen Lösung fällt Aether das ätherkohlensaure Kali wieder rein aus. Es muss rasch filtrirt und getrocknet werden. Ebenfalls müssen Alkohol sowohl, wie Aether absolut wasserfrei sein, da die kleinste Menge von Wasser eine partielle Zersetzung jenes Salzes und Bildung von kohlensaurem Kali bewirkt, welches im Aeusseren sich nicht davon unterscheiden lässt.

Das äthyloxydkohlensaure Kali bildet perlmutterglänzende, krystallinische Blättchen, in absolutem Alkohol löslich, in Aether unlöslich. In Berührung mit Wasser zerfällt es augenblicklich in Alkohol und zweifach kohlensaures Kali. An der Luft erhitzt, brennt es mit Flamme. Der trocknen Destillation unterworfen, entweichen neben Kohlensäure brennbare Gase und eine geringe Menge einer ätherischen Flüssigkeit, die vielleicht kohlensaures Aethyloxyd ist. Als Rückstand bleibt ein Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle.

## Chlorkohlensaures Aethyloxyd,

Chlorkohlensäureäther, Chlorkohlenoxydäther, Chloroxycarbonäther. Von Dumas 1833 entdeckt; kann auf verschiedene Weise erhalten werden, am einfachsten durch directe Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Alkohol.

Zusammensetzung: $C_4H_5O . \left\{ \begin{matrix} CO\,Cl \\ CO_2 \end{matrix} \right.$.

Es ist ein klares, dünnflüssiges, in Wasser untersinkendes Liquidum, von erstickendem, zu Thränen reizendem Geruch. Mit viel Luft verdünnt, riecht es ziemlich angenehm. Es hat ein specif. Gewicht von 1,139 bei 15° C., siedet bei 94° C., ist in Alkohol löslich, in kaltem Wasser unlöslich, von warmem Wasser wird es theilweise zersetzt, daran erkennbar, dass dieses eine saure Reaction annimmt. Seine Dampfdichte beträgt 3,823 (Dumas). Wollte man es als eine Verbindung von kohlensaurem Aethyloxyd mit Chlorkohlenoxyd betrachten, so würde 1 Vol. Chlorkohlensäureäther 1/2 Vol. kohlensaures Aethyloxyd und 1/2 Vol. Chlorkohlenoxyd, ohne Condensation verbunden enthalten:

| | |
|---|---|
| 1/2 Vol. kohlensaures Aethyloxyd . . . | 2,045 |
| 1/2 Vol. Chlorkohlenoxyd . . . . . . | 1,712 |
| 1 Vol. chlorkohlensaures Aethyloxyd . | 3,757. |

Es brennt unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen mit grüner Flamme. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf; beim Erwärmen macht sie Salzsäure daraus frei, und zuletzt tritt Schwärzung ein unter Entbindung eines brennbaren Gases. — In wässerigem Ammoniak löst es sich unter

bedeutender Erhitzung, indem es sich damit in Chlorammonium und carbaminsaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . \begin{cases} CO, H_2N \\ CO_2 \end{cases}$ zerlegt: $C_4H_5O . \begin{cases} CO\,Cl \\ CO_2 \end{cases} + 2\,H_3N = C_4H_5O . \begin{cases} CO, H_2N \\ CO_2 \end{cases} + H_4NCl$.

Das chlorkohlensaure Aethyloxyd wird auf folgende Weise dargestellt. Man bringt in eine etwa 15 Liter fassende, mit Chlorkohlenoxydgas gefüllte Glasflasche 30 Grm. absoluten Alkohol. Derselbe absorbirt jenes Gas unter Wärmeentwickelung und verwandelt sich in eine bernsteingelbe Flüssigkeit, die sich in zwei Schichten theilt, eine obere stark saure und eine untere, welche unreiner Chlorkohlensäureäther ist. Sie wird mit einem gleichen Volumen Wasser geschüttelt, worauf man die untere Schicht für sich über Chlorcalcium und Bleioxyd, um Wasser und Salzsäure zu entfernen, aus dem Wasserbade destillirt. Das übergegangene chlorkohlensaure Aethyloxyd kann dann durch wiederholte Destillation mit eingesenktem Thermometer leicht rein und von constantem Siedepunkte erhalten werden.

Die obige Bildungsweise erhellt aus folgender Gleichung:

$$C_4H_5O.HO + 2\,CO\,Cl = C_4H_5O . \begin{cases} CO\,Cl \\ CO_2 \end{cases} + H\,Cl.$$

Dasselbe bildet sich ebenfalls neben trichloressigsaurem Aethyloxyd durch Zersetzung des Perchlorameisenäthers mittelst Alkohol nach folgender Gleichung: $C_4Cl_5O . Cl^\frown C_2, O_3 + 2\,(C_4H_5O . HO) = C_4H_5O . \begin{cases} CO\,Cl \\ CO_2 \end{cases} + C_4H_5O . (C_2Cl_3)^\frown C_2, O_3 + 2\,HCl$. Von dem schwerer flüchtigen, erst bei 164° C. siedenden trichloressigsauren Aethyloxyd ist es durch fractionirte Destillation leicht zu trennen.

Auch das oxalsaure Trichlormethyloxyd, $C_2Cl_3O . C_2O_3$, erleidet durch Alkohol eine ähnliche Zersetzung in oxalsaures Aethyloxyd, chlorkohlensaures Aethyloxyd und Salzsäure: $C_2Cl_3O . C_2O_3 + 2\,(C_4H_5O . HO) = C_4H_5O . C_2O_3 + C_4H_5O . \begin{cases} CO\,Cl \\ CO_2 \end{cases} + 2\,H\,Cl$. Die beiden ersteren scheiden sich wie vorhin auf Zusatz von Wasser aus und werden ebenfalls durch fractionirte Destillation getrennt.

Seiner Zusammensetzung nach und auf Grund seiner Entstehung aus dem Perchlorameisenäther könnte man das chlorkohlensaure Aethyloxyd auch als chlorameisensaures Aethyloxyd nach der Formel: $C_4H_5O . Cl^\frown C_2, O_3$ betrachten. Indessen findet diese Ansicht in dem chemischen Verhalten desselben keinerlei Stütze.

## Carbaminsaures Aethyloxyd.

Syn. Urethan. Von Dumas 1833 entdeckt. — Zersetzungsproduct des chlorkohlensauren Aethyloxyds durch Ammoniak.

**Zusammensetzung:** $C_6H_7NO_4 = C_4H_5O \cdot \left\{\begin{matrix} CO, H_2N \\ CO_2. \end{matrix}\right.$ Es lässt sich seiner Zusammensetzung wie seiner Bildungsweise gemäss als chlorkohlensaures Aethyloxyd betrachten, worin das Chloratom gegen Amid ausgetauscht ist. — Dumas nahm früher sein Atomgewicht doppelt so hoch an $= C_{12}H_{14}N_2O_8$ und betrachtete es als eine Verbindung von 2 At. kohlensaurem Aethyloxyd und 1 At. Harnstoff $= 2(C_4H_5O \cdot CO_2) + C_2N_2H_4O_2$, daher der Name Urethan. Es ist zugleich isomer mit dem Sarkosin und Lactamid, ferner mit der im freien Zustande ebensowenig, wie das Carbaminsäurehydrat dargestellten Carbäthylaminsäure: $HO \cdot \left\{\begin{matrix} CO, \begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\Big\}N \\ CO_2 \end{matrix}\right.$, deren Aethylammoniumoxydsalz durch Einwirkung von wasserfreier Kohlensäure auf Aethylamin entsteht.

Es ist eine bei gewöhnlicher Temperatur feste Substanz und leicht in grossen, schönen Krystallen zu erhalten, die farblos sind, schon unter 100° C. schmelzen und sich bei 180° C. unverändert destilliren lassen. Das ölige Destillat erstarrt zu einer blättrig krystallinischen, dem Wallrath ähnlichen Masse. Mit Wasser destillirt, zersetzt es sich theilweise unter Freiwerden von kohlensaurem Ammoniak. Es ist leicht in kaltem und warmem Wasser löslich, ebenso in Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren völlig neutral. Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 3,08.

Man erhält das carbaminsaure Aethyloxyd durch Auflösen von chlorkohlensaurem Aethyloxyd in überschüssigem wässerigen Ammoniak, wobei sich die Masse leicht so stark erhitzt, dass sie aufkocht. Beide zerlegen sich hierbei geradezu in carbaminsaures Aethyloxyd und Chlorammonium (s. S. 165). Um diese zu trennen, wird die gemeinschaftliche Lösung im Vacuum über Schwefelsäure zur Trockne verdampft und der Rückstand aus einer Retorte im Oelbad destillirt, worauf das carbaminsaure Aethyloxyd als ein beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel übergeht.

Dasselbe bildet sich gleichfalls aus dem kohlensauren Aethyloxyd neben Alkohol, wenn man es mit dem gleichen Volumen flüssigen Ammoniaks längere Zeit in Berührung lässt. Indem dieses dann nach und nach verschwindet, erhält man eine homogene Flüssigkeit, die beim Abdampfen im Vacuum reines carbaminsaures Aethyloxyd hinterlässt.

Wie schon oben (s. S. 160) erwähnt, entsteht das carbaminsaure Aethyloxyd zugleich mit kohlensaurem Aethyloxyd durch Einwirkung von flüssigem Chlorcyan auf wasserhaltigen Alkohol. Wenn nach beendeter Zersetzung die vom gebildeten Salmiak abfiltrirte Flüssigkeit destillirt wird, so geht zuerst Chloräthyl und kohlensaures Aethyloxyd über; zuletzt, wenn der Siedepunkt 180° C. erreicht hat, sublimirt reines

carbaminsaures Aethyloxyd. Die Bildung desselben erfolgt nach der Gleichung: $C_4H_5O . HO + C_2NCl + 2HO = C_4H_5O . \left\{ \begin{matrix} CO, H_2N \\ CO_2 \end{matrix} \right. + HCl.$

## Oxalsaures Aethyloxyd.

Syn. Oxaläther, Kleeäther, kleesaures Aethyloxyd. Ist schon von Bergmann beobachtet, von Thenard zuerst rein dargestellt.

Zusammensetzung: $C_4H_5O . C_2O_3$.

Das oxalsaure Aethyloxyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit, von gewürzhaftem Geruch und schwach zusammenziehendem Geschmack. Es hat bei + 7° C. ein specif. Gewicht von 1,09, siedet bei 184° C.; seine specif. Wärme beträgt 0,457. Es ist in Aether und Alkohol leicht löslich, und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder gefällt, welches nur eine sehr geringe Menge davon aufnimmt. Es zersetzt sich jedoch mit Wasser langsam schon in der Kälte, beim Erhitzen ziemlich rasch in Oxalsäure und Alkohol. Seine Dampfdichte beträgt 5,0. In 1 Vol. seines Dampfes sind demnach 1 Vol. Aethyloxydgas und 1 Vol. Oxalsäuredampf von 2 Vol. zu 1 Vol. condensirt enthalten.

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Aethyloxydgas . . . . . . . . | 2,559 |
| 1 Vol. Oxalsäuredampf . . . . . . . . | 2,492 |
| 1 Vol. oxalsaures Aethyloxyd . . . . | 5,051. |

Die Darstellung des oxalsauren Aethyloxyds gelingt auf verschiedene Weise; am einfachsten und in reichlichster Menge erhält man dasselbe durch directe Einwirkung von Alkohol auf Oxalsäure, indem man letztere in einer tubulirten Retorte auf 180° — 200° C. erhitzt und dann durch eine in den Tubulus eingesetzte, unten verengte Trichterröhre absoluten Alkohol tropfenweise zufliessen lässt. Es destillirt der Oxaläther, mit etwas Alkohol und Oxalsäure gemengt, in die Vorlage über, und zwar soll man davon auf diese Weise aus 100 Thln. Oxalsäure gegen 80 Thle. erhalten (Chancel).

Nach Liebig bildet sich schon bei viel niederer Temperatur Oxaläther zugleich mit Aethyloxydoxalsäure aus Alkohol und Oxalsäure, wenn man eine heiss gesättigte alkoholische Lösung von verwitterter Oxalsäure, welche nachher wieder Krystalle von letzterer absetzt, längere Zeit an einem 40° — 50° C. warmen Orte stehen lässt. Schon nach mehreren Tagen sieht man die Menge der abgesetzten Krystalle sich vermindern und im Verlaufe mehrerer Monate verschwinden sie ganz. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann Oxaläther ab.

Nach Dumas und Boullay erhält man denselben durch Destillation von 1 Thl. saurem oxalsauren Kali mit einer Mischung von 1 Thl. Alkohol und 2 Thln. Schwefelsäure. Zuerst geht Alkohol nebst Aether, hernach eine ölige, zu Boden sinkende Flüssigkeit über, die viel Oxal-

äther enthält. Das gesondert aufgefangene erste Destillat wird in die Retorte zurückgegossen, abermals mit dem sauren Rückstande destillirt und dies noch einmal wiederholt. Das gesammte Destillat wird mit Wasser geschüttelt und zur Verdunstung des freien Aethers eine Zeitlang der Luft ausgesetzt. Der auf diese Weise bereitete Oxaläther soll meist noch schweres Weinöl (schwefelsaures Aethyloxyd) beigemengt enthalten.

Um den nach einer der obigen Methoden dargestellten Oxaläther von den gewöhnlichen Beimengungen, Alkohol und Oxalsäure, zu befreien, schüttelt man ihn zunächst mit Wasser, welches, nachdem sich jenes wieder abgesetzt hat, rasch abgegossen wird*). Er wird darauf, äusserlich vom Wasser befreit, in einer Retorte mit fein zerriebenem Bleioxyd erhitzt, bis die Temperatur auf 184° C. gestiegen ist. Die noch vorhandene freie Oxalsäure wird hierbei von dem Bleioxyd gebunden, und der durch Wasser nicht völlig fortgenommene Alkohol und Aether verdampfen. Der in der Retorte zurückbleibende Oxaläther wird von der festen Masse abgegossen und für sich rectificirt, bis man ein constantes, bei 184° C. siedendes Product erhält.

Verwandlungen des oxalsauren Aethyloxyds. Wie schon erwähnt, wird dasselbe vom Wasser, besonders beim Erhitzen, in Alkohol und Oxalsäurehydrat, zersetzt. Dieselbe Veränderung bewirken viel schneller Kali- oder Natronlauge, auch Kalk- und Barytwasser. Alkoholische Kalilösung erzeugt bei vorsichtigem Zusatz zu einer alkoholischen Lösung des Oxaläthers daraus Alkohol und äthyloxydoxalsaures Kali (s. unten Aethyloxydoxalsäure). — Wässeriges Ammoniak verwandelt sich damit bei fortgesetztem Schütteln vollständig und leicht in Oxamid und Alkohol: $C_4H_5O . C_2O_3 + H_3N + HO = C_2O_2, H_2N + C_4H_5O . HO$. Eine ähnliche Veränderung bewirkt mit trocknem Ammoniakgas gesättigter absoluter Alkohol beim Vermischen mit einer alkoholischen Lösung von Oxaläther. Das gebildete Oxamid scheidet sich hierbei jedoch nicht ab, sondern verbindet sich im Augenblicke der Entstehung mit einem anderen Atom unveränderten oxalsauren Aethyloxyds zu oxaminsaurem Aethyloxyd (Oxamethan): $2(C_4H_5O . C_2O_3) + H_3N = C_4H_5O . \left\{\begin{matrix} C_2O_2, H_2N \\ C_2O_3 \end{matrix}\right. + C_4H_5O . HO$.

Kalium und Natrium zerlegen das oxalsaure Aethyloxyd, wie schon oben (S. 159) beschrieben, in kohlensaures Aethyloxyd, Kohlenoxyd und andere Producte von nicht genau ermittelter Zusammensetzung. Vielleicht bildet sich hierbei ausser jenen Zersetzungsproducten zuerst Aethyloxyd-Natron, welches dann mit dem im Ueberschuss vorhandenen oxalsauren Aethyloxyd weiter in Wechselwirkung tritt (Gmelin). Die

*) Das in diesem Wasser in nicht unbeträchtlicher Menge gelöst bleibende oxalsaure Aethyloxyd kann mit Vortheil noch zur Darstellung von Oxamid verwandt werden, welches sich auf Zusatz von wässerigem Ammoniak sogleich als weisses Krystallpulver abscheidet.

ursprüngliche Zersetzung liesse sich dann durch folgende Gleichung ausdrücken: $2 (C_4 H_5 O . C_2 O_3) + Na = Na O . C_4 H_5 O + C_4 H_5 O . CO_2 + 3 CO$.

Chlorgas, welchem das oxalsaure Aethyloxyd bei gewöhnlicher Temperatur und im schwachen zerstreuten Lichte hartnäckig widersteht, entzieht ihm bei gleichzeitiger Mitwirkung von Wärme und des directen Sonnenlichtes sämmtliche Wasserstoffatome und verwandelt es in eine neue Aetherart, welche als Oxaläther betrachtet werden kann, dessen 5 Wasserstoffatome durch 5 Chloratome substituirt sind (Malaguti). Es ist dies

## Oxalsaures Perchloräthyloxyd.

Fünffach gechlortes oxalsaures Aethyloxyd, Chloroxaläther, Perchloroxaläther. Von Malaguti 1840 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4 Cl_5 O . C_2 O_3$. — Leitet man trocknes Chlorgas in eine Oxaläther enthaltende tubulirte Retorte, welche in kochendes Wasser taucht und zugleich von den directen Sonnenstrahlen getroffen wird, so tritt nach 1 — 2 Stunden Entwickelung von Salzsäuredämpfen ein, die bis zu Ende fortdauert; nach 25 — 30 Stunden wird die Flüssigkeit (bei Anwendung von 250 Grm. Oxaläther) syrupartig, und nach ohngefähr 90 Stunden beginnt der Perchloroxaläther sich in Krystallen abzuscheiden, deren Menge rasch zunimmt. Wenn dieselben anfangen, den ferneren Durchgang des Chlors zu hindern, so muss der darüber stehende noch flüssige Aether abgegossen und für sich weiter mit Chlorgas behandelt werden, bis zuletzt fast Alles erstarrt ist.

Die gesammte krystallinische Masse wird, um die noch anhängende flüssige Substanz zu entfernen, zwischen mehrmals erneutem Fliesspapier stark gepresst, bis dieses nicht mehr fettig wird, dann zerrieben und auf einem Filter mit essigsaurem Methyloxyd ausgewaschen, so lange das Ablaufende Lackmuspapier noch röthet. Andere ätherische Flüssigkeiten sind zum Waschen weniger geeignet, da sie die Krystalle leicht zersetzen. Die rückständige Masse wird aufs Neue zwischen Fliesspapier gepresst, dann noch 48 Stunden mit Wasser in Berührung gelassen, auf einem Filter mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. — Da der auf diese Weise dargestellte Perchloroxaläther in Folge des wiederholten Pressens zwischen Fliesspapier mit Papierfasern verunreinigt ist, so schlägt Malaguti vor, denselben in kleinen Mengen (3 — 4 Decigramme) auf der inneren Wand einer 5 — 6 Centimeter im Durchmesser haltendem Platinschale kreisförmig und in dem weitesten Abstande von einander zu vertheilen, und dann die auf eine metallische Unterlage gestellte Schale durch eine Spirituslampe vorsichtig zu erhitzen. Die rasch schmelzende Masse fliesst auf den Boden der Schale, während die Papierfasern und sonstige Beimengungen an den Wänden haften bleiben. Der Perchloroxaläther erleidet zwar durch die

Schmelzwärme eine partielle Zersetzung; allein, da die geschmolzene Schicht sehr dünn ist, so können die Zersetzungsproducte, welche dicke, erstickende Dämpfe bilden, vollständig entweichen.

Der geschmolzene Perchloroxaläther erstarrt nach dem Erkalten zu einer farb-, geruch- und geschmacklosen krystallinischen Masse, welche vollkommen neutral reagirt. Frisch bereitet ist er durchsichtig, nach einiger Zeit wird er weiss und undurchsichtig. Er schmilzt bei 144° C., jedoch nicht ganz ohne Zersetzung, besonders wenn man versucht, grössere Mengen auf ein Mal zum Schmelzen zu bringen, ist im Wasser unlöslich, wird aber, sehr lange der feuchten Luft ausgesetzt, sauer, rauchend und endlich flüssig. Alkohol, Methyloxydhydrat, Amyloxydhydrat und Terpentinöl zersetzen ihn augenblicklich, weniger leicht Aether und essigsaures Aethyloxyd, am wenigsten essigsaures Methyloxyd.

Verwandlungen des oxalsauren Perchloräthyloxyds. In einer Retorte erhitzt, beginnt es schon wenige Grade über dem Schmelzpunkt sich zu zersetzen; bei 280° C. destillirt Trichloracetoxylchlorid (Chloraldehyd) in die Vorlage über, während gleichzeitig ein Gemenge von Kohlenoxyd und Chlorkohlenoxyd entweicht: $C_4 Cl_5 O . C_2 O_3 = (C_2 Cl_3)^\frown C_2 O_2 Cl + CO Cl + CO$. Dieselbe Veränderung erleidet es auch schon bei gewöhnlicher Temperatur nach längerem Aufbewahren, selbst in einer zugeschmolzenen Glasröhre.

Kochende Kalilauge löst den Perchloroxaläther unter Zersetzung auf, indem daraus oxalsaures Kali, trichloracetylsaures Kali und Chlorkalium gebildet werden: $C_4 Cl_5 O . C_2 O_3 + 4 KO = KO . C_2 O_3 + KO . (C_2 Cl_3)^\frown C_2, O_3 + 2 K Cl$. Da die Trichloracetylsäure durch Kochen mit Kalilauge selbst wieder zersetzt wird in Kohlensäure und Formylchlorid, welches letztere seinerseits wiederum durch Kali in Ameisensäure und Kohlensäure verwandelt wird, so ist es erklärlich, dass alle diese Zersetzungsproducte neben einander auftreten.

Durch Alkohol erleidet der Perchloroxaläther eine etwas complicirte Zerlegung, indem eine Reihe verschiedener Producte entsteht, deren relative Menge wesentlich abhängt von der Stärke des Alkohols sowohl, wie von der Zersetzungstemperatur. Beim Zusammenbringen beider erfolgt ein schwaches, von der Entwicklung von etwas Kohlenoxydgas (dem noch Kohlensäure und Chloräthyl beigemengt ist) herrührendes Aufbrausen. Die Flüssigkeit erhitzt sich, während der Perchloroxaläther verschwindet, und erhält ein gelbliches Ansehen. Sie trübt sich alsdann auf Zusatz von Wasser und setzt ein schwach gefärbtes Oel ab, das wasserfreie saure oxalsaure Perchloräthyloxyd ($C_4 Cl_5 O . 2 C_2 O_3$), mit oxalsaurem Aethyloxyd gemengt. Die darüber stehende, wässerige saure Lösung enthält Oxalsäure, Salzsäure, Perchloräthyloxydoxalsäure ($HO . C_2 O_3 + C_4 Cl_5 O . C_2 O_3$) und Trichloracetylsäure, $HO . (C_2 Cl_3)^\frown C_2, O_3$. Wie es scheint, gehen bei jener Zersetzung zwei verschiedene Processe gleichzeitig neben einander her. Man kann sich vorstellen, dass einerseits 2 At. oxalsaures Perchloräthyloxyd sich mit 2 At. Alkohol zerle-

gen in 1 At. saures oxalsaures Perchloräthyloxyd, 1 At. Chloracetylsäurehydrat, 2 At. Aethylchlorür und Wasser; andererseits 1 At. oxalsaures Perchloräthyloxyd mit 2 At. Alkohol in 1 At. oxalsaures Aethyloxyd, 1 At. Trichloracetylsäurehydrat, 1 At. Chloräthyl und 1 At. Chlorwasserstoffsäure, wie folgende Gleichungen verdeutlichen:

$$\underbrace{2\,(C_4Cl_5O \,.\, C_2O_3)}_{\text{Oxalsaures Perchloräthyloxyd}} + \underbrace{2\,(C_4H_5O \,.\, HO)}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_4Cl_5O \,.\, 2\,C_2O_3}_{\text{Saures oxalsaures Perchloräthyloxyd}}$$

$$+ \underbrace{HO \,.\, (C_2Cl_3)^\frown C_2, O_3}_{\text{Trichloracetylsäurehydrat}} + \underbrace{2\,C_4H_5Cl}_{\text{Aethylchlorür}} + HO.$$

$$\underbrace{C_4Cl_5O \,.\, C_2O_3}_{\text{Oxalsaures Perchloräthyloxyd}} + \underbrace{2\,(C_4H_5O \,.\, HO)}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_4H_5O \,.\, C_2O_3}_{\text{Oxalsaures Aethyloxyd}} +$$

$$\underbrace{HO \,.\, (C_2Cl_3)^\frown C_2, O_3}_{\text{Trichloracetylsäurehydrat}} + \underbrace{C_4H_5Cl}_{\text{Aethylchlorür}} + HCl.$$

Ein Theil der entstandenen Trichloracetylsäure findet sich unter den Zersetzungsproducten wahrscheinlich als trichloracetylsaures Aethyloxyd. Das beobachtete Kohlenoxydgas nebst Kohlensäure, welche in geringer Menge gasförmig entweichen, verdanken ihre Entstehung vielleicht einem unwesentlichen secundären Zersetzungsprocess.

Analoge Zersetzungen wie der Alkohol bringen Methyloxydhydrat und Amyloxydhydrat hervor, welche damit die jenen Aethylverbindungen entsprechenden Methyl- und Amyl-Aether liefern.

Trocknes Ammoniakgas wird von fein gepulvertem oxalsauren Perchloräthyloxyd unter Wärmeentwickelung absorbirt. Ausser einem übelriechenden Dampfe, welcher entweicht, steigen weisse Nebel auf, die sich im Retortenhalse zu Flocken condensiren. Zuletzt findet sich derselbe grösstentheils mit spiegelnden Blättchen angefüllt, während die Wände des Retortenbauches mit einer gelblichen krystallinischen Kruste bedeckt sind. Alles zusammen wird dann in kochendem Wasser gelöst, aus dem sich beim Erkalten prismatische Nadeln von oxaminsaurem Perchloräthyloxyd: $C_4Cl_5O \,.\left\{\begin{matrix} C_2O_2, H_2N \\ C_2O_3 \end{matrix}\right.$ absetzen, die durch wiederholte Krystallisation zu reinigen sind. In der Mutterlauge bleibt Salmiak zurück und eine kleine Menge einer beim weiteren Verdampfen in Gestalt von gelben, sehr harten Kugeln mit glatter Oberfläche und glasigem Bruche sich absetzenden Substanz von nicht näher ermittelter Zusammensetzung. Letztere enthält Stickstoff, entwickelt aber erst beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak.

Nach dem gewöhnlichen Verhalten der gechlorten zusammengesetzten Aetherarten zu schliessen, darf man vermuthen, dass Trichloraceta-

mid sich unter obigen Zersetzungsproducten finde, und vielleicht in dem zuletzt genannten Körper vorhanden sei. Unter dieser Voraussetzung würde die Zerlegung des oxalsauren Perchloräthyloxyds durch Ammoniak nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$\underbrace{2\,(C_4Cl_5O\,.\,C_2O_3)}_{\text{Oxalsaures Perchloräthyloxyd}} + 4\,H_3N = \underbrace{C_4Cl_5O\,.\left\{\begin{matrix}C_2O_2, H_2N \\ C_2O_3\end{matrix}\right.}_{\text{Oxaminsaures Perchloräthyloxyd}} + \underbrace{(C_2Cl_3)^{\frown}C_2O_2, H_2N}_{\text{Trichloracetamid}} + 2\,H_4NCl.$$

Wässeriges Ammoniak bewirkt die nämliche Zersetzung, liefert jedoch weniger oxaminsaures Perchloräthyloxyd, dagegen etwas Oxamid. Die Einwirkung ist sehr heftig, jeder Tropfen oxalsaures Trichloräthyloxyd, welcher in die Ammoniaklösung fällt, bringt starkes Zischen hervor.

## Aethyloxydoxalsäure.

Aetheroxalsäure, Aetherkleesäure. Von Mitscherlich 1833 entdeckt.

Zusammensetzung: $HO\,.\,C_2O_3 + C_4H_5O\,.\,C_2O_3$. — Diese Aethersäure lässt sich eben so wenig, wie die übrigen, durch directe Vereinigung von Oxalsäurehydrat und oxalsaurem Aethyloxyd darstellen.

Man erhält diese Verbindung jedoch leicht aus dem oxalsauren Aethyloxyd, wenn man die Auflösung desselben in absolutem Alkohol unter beständigem Umrühren genau mit soviel einer alkoholischen Kalilauge versetzt, als erforderlich ist, die Hälfte der im angewandten Oxaläther enthaltenen Oxalsäure zu sättigen. Hierbei entsteht Alkohol und äthyloxydoxalsaures Kali: $2\,(C_4H_5O\,.\,C_2O_3) + KO\,.\,HO = C_4H_5O\,.\,HO + (KO\,.\,C_2O_3 + C_4H_5O\,.\,C_2O_3)$, welches letztere in Krystallschuppen niederfällt. Setzt man mehr Kali hinzu, so bildet sich eine entsprechende Menge oxalsaures Kali. Dieser Niederschlag wird auf einem Filter mit absolutem Alkohol ausgewaschen und darauf in wasserhaltigem Alkohol gelöst, welcher beigemengtes oxalsaures Kali zurücklässt. Aus jener Auflösung scheidet sich das äthyloxydoxalsaure Kali beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols krystallinisch aus. Es gelingt zwar, aus der Auflösung desselben in wasserhaltigem Alkohol durch Zusatz von Schwefelsäure das Kali als schwefelsaures Kali zu fällen, und so eine verdünnte Lösung der Aethyloxydoxalsäure zu gewinnen, sie lässt sich jedoch auf keine Weise ohne Zersetzung in Oxalsäurehydrat und Alkohol concentriren. — Auch die meisten Salze derselben sind sehr unbeständig. Sie sind sämmtlich in Wasser löslich, die meisten zersetzen sich aber beim Kochen ihrer wässerigen Lösung, einige schon bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol und oxalsaure Salze. Alle erleiden diese Veränderung beim Kochen mit Kalilauge.

Das äthyloxydoxalsaure Kali: $HO . C_2O_3 + C_4H_5O . C_2O_3$, dessen Darstellung vorhin angegeben ist, verträgt im trocknen Zustande eine Temperatur von 100° C., ohne sich zu zerlegen. Es löst sich leicht in Wasser und wässerigem Alkohol, fast gar nicht in absolutem Alkohol. Auf Zusatz von Chlorcalcium, essigsaurem Bleioxyd, sowie von Manganoxydul-, Zinkoxyd- und mehreren anderen Salzen zu einer heissen wässerigen Auflösung des Kalisalzes scheidet sich alsbald oxalsaures Metalloxyd aus.

Das Baryt- und Kalksalz scheinen beständiger zu sein. Wenn man die auf vorhin angegebene Weise bereitete Auflösung der freien Aethyloxydoxalsäure in wasserhaltigem Alkohol mit kohlensaurem Baryt oder Kalk neutralisirt und die abfiltrirte Flüssigkeit auf dem Wasserbade vorsichtig verdunstet, so scheiden sich jene Salze krystallinisch aus.

## Perchloräthyloxydoxalsäure.

Chloroxalweinsäure, Chloroxetid. Von Malaguti 1840 entdeckt.

Zusammensetzung: $HO . C_2O_3 + C_4Cl_5O . C_2O_3$. — Diese Verbindung, welche sich als Aethyloxydoxalsäure betrachten lässt, worin sämmtliche Wasserstoffatome durch Chlor vertreten sind, ist noch nicht direct aus letzterer erhalten. Sie entsteht jedoch in Verbindung mit Ammoniumoxyd aus dem oxaminsauren Perchloräthyloxyd (S. 176 ff.) unter der Einwirkung von wässerigem Ammoniak, wobei sich jenes durch blosse Aufnahme von 2 At. Wasser, ohne weitere Zersetzungsproducte zu liefern, in perchloräthyloxydoxalsaures Ammoniumoxyd verwandelt: $C_4Cl_5O . \left\{\begin{matrix} C_2O_2, H_2N \\ C_2O_3 \end{matrix}\right. + 2 HO = (H_4NO . C_2O_3 + C_4Cl_5O . C_2O_3)$, welches beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure als weisse, aus feinen Nadeln bestehende, krystallinische Masse zurückbleibt.

Um daraus die Säure abzuscheiden, versetzt man die wässerige Lösung desselben mit einer abgewogenen Menge kohlensauren Natrons und treibt das Ammoniak zuerst durch Erwärmen, hernach durch weiteres Eindampfen im Vacuum aus. Der Rückstand wird in einer kleinen Quantität von Wasser wieder gelöst, welches zuvor genau mit so viel Schwefelsäure versetzt war, als erforderlich ist, um das Natron zu neutralisiren; darauf wird zuvor die Flüssigkeit eingetrocknet und die zurückbleibende Masse mit absolutem Alkohol ausgezogen. Dieser lässt das schwefelsaure Natron ungelöst, nimmt dagegen die Perchloräthyloxydoxalsäure auf. Nach dem Verdampfen des Alkohols zuerst durch Wärme bis etwa auf die Hälfte des Volumens, dann im luftleeren Raume bleibt dieselbe in farblosen Nadeln krystallisirt zurück. Sie hat einen brennenden Geschmack und erzeugt auf der Zunge einen weissen Fleck. Selbst die Epidermis der Hand wird von ihr zerstört und man empfindet dann

nach einiger Zeit an dieser Stelle einen heftigen Schmerz. Sie schmilzt bei gelinder Wärme, ist an der Luft äusserst leicht zerfliesslich, in Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich.

Die Perchloräthyloxydoxalsäure bildet sich auch aus dem oxalsauren Perchloräthyloxyd (s. d.) neben vielen anderen Producten durch Einwirkung von Alkohol. — Von ihren Salzen ist nur das

Perchloräthyloxydoxalsaure Ammoniumoxyd, $H_4NO \cdot C_2O_3 + C_4Cl_5O \cdot C_2O_3$, bekannt, dessen Darstellung zuvor beschrieben ist. Es besitzt einen bitteren Geschmack, zerfliesst leicht an der Luft zu einem gelblichen Liquidum, welches aber beim Verdampfen im Vacuum wieder weisses Salz zurücklässt. Es ist im Wasser und Alkohol löslich; die Lösung reagirt schwach sauer. Man kann es ohne Zersetzung schmelzen; stärker erhitzt, geräth es ins Sieden und zerlegt sich dabei unter Ausgabe von dicken, nach Essigsäure riechenden Nebeln, ohne jedoch Ammoniak zu entwickeln.

Die Perchloräthyloxydoxalsäure ist auch als $C_4Cl_5O \cdot 2\,C_2O_3$ im wasserfreien Zustande bekannt, wenn anders man die von Malaguti Chloroxetid genannte Verbindung als solche betrachten darf, welche beim Vermischen von oxalsaurem Perchloräthyloxyd (S. 170) mit Alkohol als Hauptzersetzungsproduct auftritt, und dann auf Zusatz von Wasser als ein ölartiger Körper, mit wenig oxalsaurem Aethyloxyd veruneinigt, niederfällt. Um es von letzterem zu befreien, wird es so lange mit Wasser gewaschen, als dieses noch auf Oxalsäure reagirt. Alsdann unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet, erhält man es als blassgelbes Oel von weinartigem Geruch und anfangs süssem, hintennach etwas bitterem Geschmack. Es röthet Lackmuspapier nicht. Sein specif. Gewicht beträgt 1,35 bei 17° C.; es siedet bei 200° C., lässt sich jedoch nicht ohne theilweise Zersetzung überdestilliren. In Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen löslich, in Wasser unlöslich, wird aber durch längere Berührung damit allmälig zersetzt, daran erkennbar, dass das Wasser sauer reagirt. Da hierbei weder Salzsäure noch Oxalsäure gebildet wird, so ist es wahrscheinlich, dass jenes Oel sich mit Wasser zu Perchloräthyloxydoxalsäurehydrat vereinigt.

Wässerige Kalilauge verbindet sich mit der wasserfreien Säure in der Kälte zu perchloräthyloxydoxalsaurem Kali, beim Kochen findet Zersetzung Statt unter Bildung von Chlorkalium, oxalsaurem Kali und dem Kalisalz einer chlorhaltigen Säure, wahrscheinlich Trichloressigsäure. — Gasförmiges oder wässeriges Ammoniak bildet damit oxaminsaures Perchloräthyloxyd: $C_4Cl_5O \cdot 2\,C_2O_3 + H_3N = C_4Cl_5O \cdot \left\{\begin{matrix} C_2O_2, H_2N \\ C_2O_3 \end{matrix}\right. + HO$, welches krystallinisch erstarrt.

## Oxaminsaures Aethyloxyd.

Syn. Oxamethan, Aetheroxamid, Oxaminäther, oxamid-oxalsaures Aethyloxyd. Von Liebig und Dumas 1828 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_5O.\left\{\begin{matrix}C_2O_2, H_2N\\C_2O_3\end{matrix}\right.$. — Diese Aetherart, welche durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf oxalsaures Aethyloxyd, oder der alkoholischen Lösungen beider auf einander entsteht (S. 168), ist bei gewöhnlicher Temperatur eine feste Substanz; sie krystallisirt aus der alkoholischen Lösung leicht in klaren farblosen, fettig anzufühlenden Blättchen. Sie schmilzt unter 100° C., sublimirt, über 220° C. erhitzt, ohne Zersetzung in strahligen Blättchen. Sie löst sich wie in Alkohol, so in Wasser, besonders heissem, leicht auf, und kann aus letzterem ebenfalls krystallisirt erhalten werden. Doch verträgt sie Kochen mit Wasser nicht.

Man stellt das oxaminsaure Aethyloxyd am besten auf die Weise dar, dass man zu einer alkoholischen Lösung von Oxaläther Ammoniak-Alkohol in kleinen Portionen und so lange hinzufügt, bis ein Niederschlag von Oxamid sich auszuscheiden beginnt. Durch Verdunstung der abfiltrirten klaren Lösung zur Krystallisation, und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol, der dabei noch etwas Oxamid und oxalsaures Ammoniak ungelöst zurücklässt, wird es rein erhalten. — Oder man leitet trocknes Ammoniakgas in eine Retorte, welche trocknes oxalsaures Aethyloxyd enthält, bis dieses erstarrt ist, löst die feste Masse in absolutem Alkohol auf und lässt krystallisiren. Auch kann man durch Erhitzen der erstarrten Masse, während noch Ammoniak hinüberstreicht, das oxaminsaure Aethyloxyd überdestilliren. Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$2(C_4H_5O . C_2O_3) + H_3N = C_4H_5O.\left\{\begin{matrix}C_2O_2, H_2N\\C_2O_3\end{matrix}\right. + C_4H_5O.HO.$$

Das oxaminsaure Aethyloxyd ist im Allgemeinen leicht zersetzbar. Schon durch Kochen seiner wässerigen Lösung zerlegt es sich unter Assimilation der Elemente von 4 At. Wasser in saures oxalsaures Ammoniumoxyd und Alkohol: $C_4H_5O . \left\{\begin{matrix}C_2O_2, H_2N\\C_2O_3\end{matrix}\right. + 4HO = (H_4NO . C_2O_3 + HO . C_2O_3) + C_4H_5O . HO$. Zusatz von Ammoniak zu der kochenden Flüssigkeit in dem Maasse, dass dieselbe neutral bleibt, verhindert die Bildung jenes Salzes, dagegen entsteht neben Alkohol oxaminsaures Ammoniumoxyd: $C_4H_5O . \left\{\begin{matrix}C_2O_2, H_2N\\C_2O_3\end{matrix}\right. + H_3N + 2HO = H_4NO . \left\{\begin{matrix}C_2O_2, H_2N\\C_2O_3\end{matrix}\right. + C_4H_5O . HO$.

Wässeriges Ammoniak zerlegt den Aether rasch in Oxamid und Al-

kohol. — Durch Kochen mit Barytwasser liefert er unter Ausgabe von Ammoniak ätheroxalsauren Baryt.

Die Einwirkung des Chlors auf oxaminsaures Aethyloxyd ist noch nicht studirt. Ein oxaminsaures Chloräthyloxyd ist jedoch auf eine andere Weise dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Ammoniak auf oxalsaures Perchloräthyloxyd.

## Oxaminsaures Perchloräthyloxyd.

Chloroxamethan, Chloroxetamid. Von Malaguti 1840 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4 Cl_5 O . \left\{\begin{matrix} C_2 O_2, H_2 N \\ C_2 O_3 \end{matrix}\right.$. Wenn man das feste Product, welches sich durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf gepulvertes oxalsaures Perchloräthyloxyd erzeugt, in Aether löst, der den zugleich gebildeten Salmiak zurücklässt, und die ätherische Lösung verdunsten lässt, so krystallisirt das oxaminsaure Perchloräthyloxyd aus. Es kann durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser, nöthigenfalls auch durch Behandlung der wässerigen Lösung mit Thierkohle leicht rein erhalten werden.

Dasselbe krystallisirt in weissen Nadeln von süssem Geschmack und ist nach Prevostaye mit dem oxaminsauren Aethyloxyd isomorph. Es schmilzt bei 134° C. zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer wenig gefärbten Krystallmasse erstarrt. Obgleich sein Siedepunkt über 200° C. liegt, so verflüchtigt es sich doch schon während des Schmelzens in sehr beträchtlicher Menge. In Wasser, besonders in heissem, sowie in Alkohol und Aether ist es leicht löslich.

Durch Kochen mit Kalilauge wird es zerstört, indem Ammoniak entweicht. Im Rückstande findet sich Chlorkalium und ein anderes chlorhaltiges Salz, welches Silberlösung nicht trübt (trichloracetylsaures Kali?); oxalsaures Kali wird jedoch dabei fast gar nicht gebildet. — In wässerigem Ammoniak löst es sich nach einigen Tagen unter Zersetzung auf. Doch scheidet sich dabei kein Oxamid aus, wie es das Verhalten des analogen oxaminsauren Aethyloxyds erwarten lässt. Vielmehr bildet sich durch blosse Aufnahme von 2 At. Wasser perchloräthyloxydoxalsaures Ammoniumoxyd (s. d. S. 174). Es ist nicht unwahrscheinlich, dass Wasser allein dieselbe Veränderung mit der Zeit bewirkt, vielleicht dann rascher, wenn oxaminsaures Perchloräthyloxyd mit Wasser in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre über 100° C. erhitzt wird.

Malaguti ist der Ansicht, dass das oxaminsaure Perchloräthyloxyd nicht die Constitution des oxaminsauren Aethyloxyds besitze, weil es gegen Kali und Ammoniak ein ganz anderes Verhalten zeigt, als dieses, und weil es eine viel grössere Beständigkeit besitzt, als den übrigen gechlorten Aetherarten eigen ist. Denn während z. B. das kohlensaure und oxalsaure Perchloräthyloxyd durch Erhitzen, und in Berührung mit

Im Verlage von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig ist erschienen:

## Anleitung zur Analyse organischer Körper.

Von **Justus Liebig.**

**Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage.**

Mit 82 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Sgr.; in engl. Leinen gebund. 20 Sgr.

---

Vollständiger Unterricht über das Verfahren

## Silber auf nassem Wege zu probiren.

Von **Gay-Lussac,** deutsch bearbeitet von **Justus Liebig.**

Mit 6 Kupfertafeln in Folio. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 16 Sgr.

---

### Ausführliches Handbuch

der

## analytischen Chemie

von

**Heinrich Rose.**

---

### In zwei Bänden.

| Erster Band: | Zweiter Band: |
|---|---|
| Die Lehre von den qualitativen chemisch-analytischen Untersuchungen. | Die Lehre von den quantitativen chemisch-analytischen Untersuchungen. |

---

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis: erster Band 4 Thlr., zweiter Band $4\frac{2}{3}$ Thlr.

Das ausführliche Handbuch der analytischen Chemie vom Professor Heinrich Rose, eigentlich die fünfte Auflage von dessen Handbuche der analytischen Chemie, welches der Verfasser nur des abermals sehr gesteigerten Umfangs wegen unter einem neuen Titel herausgiebt, erschien gleich vollständig in zwei Bänden, von denen der erste die Lehre von den qualitativen, der zweite die Lehre von den quantitativen chemischen Untersuchungen umfaßt.

Der Preis des Gesammtwerkes ist $8\frac{2}{3}$ Thlr.; jedoch wird jeder Band auch einzeln im Buchhandel abgegeben, der erste zum Preise von 4 Thlr., der zweite zu $4\frac{2}{3}$ Thlr.

Wir empfehlen dieses wichtige Werk, eine Zierde deutscher Wissenschaft, den Chemikern und Pharmaceuten.

---

## Atomgewichts-Tabellen

zur

Berechnung der bei analytisch-chemischen Untersuchungen erhaltenen Resultate

von **R. Weber.**

Zugleich als Nachtrag zum Handbuche

## der analytischen Chemie

von **Heinrich Rose.**

gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Sgr.

Nach dem Erscheinen der neuen Bearbeitung des Handbuches der analytischen Chemie von Heinrich Rose war es nöthig, die den früheren Auflagen dieses Werkes beigefügten Tabellen einer Umrechnung zu unterwerfen, da seit 1838 der größte Theil der Atomgewichte der Elemente aufs Neue bestimmt und die Zahlenwerthe derselben mehr oder weniger verändert worden sind.

Das Buch bildet zunächst ein Supplement zu der neuen Auflage von Rose's Handbuch der analytischen Chemie, ist aber gleichmäßig dem selbständigen Gebrauche für chemisch-analytische Arbeiten im Allgemeinen bestimmt.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Im Verlage von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig ist erschienen:

# Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie.

## Dritte umgearbeitete Auflage.

**Erster und zweiter Theil, die anorganische Chemie enthaltend. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Satinirt. Velinpap. geh.
In Lieferungen von 6 Bogen oder in Doppellieferungen von 12 Bogen.
Preis für jede Lieferung 1/2 Thlr.**

Erschienen ist: Zweiten Bandes erste bis siebenzehnte Lieferung.
(Bd. II. Abthlg. 1, Lfrg. 1 — 8; Abthlg. 2, Lfrg. 1 bis 9.)

Der Herr Verfasser spricht sich über diese neue Auflage folgendermaßen aus:

»Bei der Bearbeitung der dritten Auflage des Werkes ist der ursprüngliche Plan »im Allgemeinen beibehalten worden, aber die verschiedenen Zwecke, welche das Werk »erfüllen soll, sind noch schärfer ins Auge gefaßt, als früher. Es soll zunächst ein »Handbuch für das Laboratorium, ein Rathgeber für den practischen Arbeiter sein, ein »Werk, nach welchem man arbeiten kann; — deshalb giebt es bestimmte und genaue »Vorschriften zur Darstellung der in irgend einer Beziehung wichtigen Körper und »bietet es alle Hülfsmittel dar, welche dem practischen Arbeiter das Arbeiten erleich- »tern. Es soll ferner dem mit der Wissenschaft Vertrauteren eine klare Uebersicht »verschaffen über den Stand der Dinge in den einzelnen Theilen der Wissenschaft »und es soll zu Untersuchungen anregen und befähigen; — deshalb bespricht es die »Arbeiten derer, welche auf dem Gebiete der Chemie thätig sind, mit einer dem »Werthe und der Wichtigkeit dieser Arbeiten angemessenen Ausführlichkeit und giebt »es nicht allein die Resultate der Arbeiten, sondern es zeigt auch die Mittel und »Wege, mit denen und auf denen diese Resultate erhalten werden. Endlich soll das »Werk als Hülfsmittel bei dem ersten Unterrichte in der Wissenschaft dienen. Die- »sem Zwecke entsprach es in den früheren Ausgaben nicht völlig, in der neuen Aus- »gabe wird es demselben vollkommen zu genügen im Stande sein. Es ist dem »zweiten Bande, womit die specielle Chemie beginnt, eine kurze Einleitung in den er- »sten Unterricht der Wissenschaft vorausgeschickt und die Art und Weise der Behand- »lung der Stoffe, auf den ersten Bogen dieses Bandes, etwas abgeändert worden. »Nach dieser Ergänzung und Abänderung kann nunmehr das Werk unmittelbar »als Grundlage bei Vorträgen Anwendung finden und ist es zugleich ganz geeignet, »Diejenigen in die Wissenschaft einzuführen, welche nicht in der Lage sind, Vor- »träge zu hören, welche also auf Selbststudium angewiesen sind. Der in die Wissen- »schaft Eintretende läßt anfangs den ersten Theil des Werkes ganz unberücksichtigt, er »lernt das Physikalische und Allgemeine, in den Grundzügen, aus der fraglichen Ein- »leitung und wendet sich erst dann den entsprechenden Abschnitten des ersten Theiles »zu, wenn er das Bedürfniß fühlt, mehr davon zu hören, das ist, wenn er befähig- »ter geworden, mehr davon zu verstehen. Im Uebrigen auf den ausführlichen Pro- »spectus verweisend, bitte ich für diese Ausgabe um dasselbe nachsichtige Wohlwollen, »welches der früheren zu Theil ward.« Otto.

Die dritte Auflage von Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuche der Chemie wird in vier Bänden erscheinen, von denen

der erste das Physikalische, das Allgemeine und Theoretische der Chemie bringt,

der zweite, drei Abtheilungen umfassend, die specielle anorganische Chemie enthält, und

der dritte und vierte der organischen Chemie gewidmet sein wird. Diese Bände bearbeitet Herr Professor Kolbe in Marburg; die erste und zweite Lieferung liegen bereits vor.

Die Ausgabe der neuen Auflage der beiden ersten Bände begann mit der ersten Abtheilung des zweiten Bandes, also der speciellen anorganischen Chemie, da, nach der Ansicht des Herrn Verfassers, die Benutzung des ersten Bandes für Lehrzwecke — Vorlesungen und Selbststudium — dann am geeignetsten erscheint, wenn der Studirende nicht mehr fremd in den Einzelnheiten der Wissenschaft ist.

Da alle vier Bände unabhängig von einander bestehen, wird diese Einrichtung keinerlei Unbequemlichkeit oder Störung veranlassen, wohl aber den Vortheil bieten, daß die dringendsten Bedürfnisse zuerst befriedigt werden.

Jede Buchhandlung ist in den Stand gesetzt, auf 6 auf einmal bezogene Exemplare ein Frei-Exemplar zu bewilligen, was besonders für Lehranstalten und da, wo Mehre, z. B. Pharmaceuten, leicht für den Ankauf einer Anzahl von Exemplaren zusammentreten können, von Interesse sein möchte.

Ein ausführlicher Prospect ist in allen Buchhandlungen zu erhalten.

II 12
J. 61.

# AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH

DER

# ORGANISCHEN CHEMIE.

VON

DR. HERMANN KOLBE,
ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Marburg.

Bayerische Berg-, Hütten- und Aktiengesellschaft
Biblioth.
Gruppe II J
B Nr. 61

ZUGLEICH
ALS DRITTER UND VIERTER BAND
ZU
GRAHAM-OTTO'S
AUSFÜHRLICHEM LEHRBUCH
DER
CHEMIE.



BIBLIOTHEK
DER K.B.GENERAL
BERGW. u. SALINEN
ADMINISTR.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

IN ZWEI BÄNDEN.

ERSTER BAND.

DRITTE UND VIERTE LIEFERUNG.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1 8 5 4.

255 i/3

zu BHS II J 61-1

# Ankündigung.

---

Professor Dr. Kolbe hat sich auf den Wunsch des Medicinalraths Professor Dr. Otto, dessen Zeit sowohl durch Berufsgeschäfte, wie durch seine übrigen rühmlichst bekannten literarischen Arbeiten übermässig in Anspruch genommen ist, um so lieber bereit erklärt, den organischen Theil des Graham-Otto'schen Lehrbuches der Chemie zu bearbeiten, als er aus Erfahrung weiss, wie sehr ein grösseres Lehrbuch der organischen Chemie gegenwärtig ein allgemeines Bedürfniss geworden ist.

Es muss jedoch hierbei ausdrücklich bemerkt werden, dass Professor Kolbe's Arbeit eine durchaus selbstständige und nach eigenem Plane ausgeführte ist, welche nur durch die äussere Verbindung mit der Graham-Otto'schen unorganischen Chemie zusammenhängt, mit der in England erschienenen organischen Chemie von Graham aber nicht in der mindesten Beziehung steht. Sie wird den dritten und vierten Band **für alle drei Auflagen** des Graham-Otto'schen Lehrbuches der Chemie bilden.

Professor Kolbe's Lehrbuch der organischen Chemie ist nicht bloss dazu bestimmt, den Anfänger in die Wissenschaft einzuführen, sondern es soll auch zugleich dem schon Erfahrenern eine allgemeine Uebersicht über den Stand der heutigen organischen Chemie geben, ihn zum eigenen Urtheil anregen und zur Anstellung selbstständiger Versuche befähigen.

Wenn ausserdem die Bedürfnisse der Pharmaceuten und Mediciner so weit wie thunlich besonders berücksichtigt sind, so folgt dieses Lehrbuch hierin der Richtung, welche bereits in der unorganischen Chemie von Otto mit seltenem Geschick eingeschlagen ist.

Das Werk wird zwei Bände umfassen und soll in Lieferungen von 6 Bogen, so oft als thunlich auch in Doppellieferungen von 12 Bogen erscheinen, welche sich rasch folgen. Der Preis jeder Lieferung grössesten Octavformates und compressen, aber klaren und deutlichen Satzes, ist $\frac{1}{2}$ Thlr.

---

Zugleich machen wir bekannt, dass wir unserer Zusage gemäss, die früher erschienenen beiden ersten Lieferungen von Graham-Otto's organischer Chemie, gegen die erschienenen beiden ersten Lieferungen von Kolbe's organischer Chemie, ohne weitere Entschädigung in der Weise umzutauschen bereit sind, dass uns die Käufer der Ersteren die beiden Lieferungen durch die Buchhandlung, von welcher sie die Fortsetzungen zu beziehen wünschen, zurücksenden, und dafür die beiden ersten Lieferungen der Letzteren ohne Berechnung empfangen. Wir glauben in dieser Weise unserer Verpflichtung gegen das betreffende Publikum vollkommen zu genügen, indem wir an Stelle des unvollendet gebliebenen Werkes die entsprechenden Lieferungen des Werkes gratis gewähren, welches jenes ersetzen soll.

Braunschweig, December 1854.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Eduard Vieweg.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Alkohol sich so leicht zerlegen, bleibt das oxaminsaure Perchloräthyloxyd unter gleichen Verhältnissen unverändert. Malaguti hält es für wahrscheinlicher, dass dasselbe ein Amid sei, und nennt es daher Chloroxetamid, ohne sich jedoch darüber auszusprechen, welche seine näheren Bestandtheile sind.

So sehr diese Thatsachen Beachtung verdienen, so enthalten sie doch kein vollgültiges Argument für jene Ansicht; weichen doch die normalen zusammengesetzten Aetherarten selbst hinsichtlich ihrer Veränderlichkeit nicht unbedeutend von einander ab. Das oxalsaure Aethyloxyd z. B. zerfällt in Berührung mit Wasser sehr bald in Oxalsäure und Alkohol, eben so das schwefligsaure Aethyloxyd, wogegen der Oxaminsäureäther und viele andere dadurch nicht merklich verändert werden. Vorläufig scheint mir daher die Annahme, dass das oxaminsaure Perchloräthyloxyd die in der obigen Formel ausgesprochene Zusammensetzung habe, als die einfachere, noch den Vorzug zu verdienen.

## Cyansaures Aethyloxyd.

Cyansäureäther. Von Wurtz 1849 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_5O \cdot C_2NO$. Dieser Aether lässt sich eben so wenig, wie cyanursaures Aethyloxyd, durch Einwirkung des Cyansäurehydrat auf Alkohol gewinnen. Der hierbei entstehende Körper, welcher früher für cyansaures Aethyloxyd gehalten wurde, ist, wie spätere Untersuchungen von Wöhler und Liebig erwiesen haben, allophansaures Aethyloxyd. Das wahre cyansaure Aethyloxyd bildet sich, nach Wurtz, durch Destillation eines Gemenges äquivalenter Mengen von äthyloxydschwefelsaurem Kali und cyansaurem Kali, und geht dabei mit cyanursaurem Aethyloxyd gemengt in die Vorlage über. Da letzteres viel schwerer flüchtig ist, so lassen sie sich leicht durch fractionirte Destillation trennen.

Durch wiederholte Rectification über Chlorcalcium gereinigt, bildet das cyansaure Aethyloxyd eine leicht bewegliche, stark das Licht brechende Flüssigkeit von starkem, zu Thränen reizendem Geruch. Es ist leichter als Wasser, siedet bei ohngefähr 60° C. Seine Dampfdichte beträgt 2,4, wonach es in einem Volum ½ Vol. Aethyloxyd und ½ Volum wasserfreie Cyansäure ohne Condensation verbunden enthält.

| | |
|---|---|
| ½ Vol. Aethyloxyd . . . . | 1,280 |
| ½ Vol. Cyansäure . . . . | 1,175 |
| 1 Vol. cyansaures Aethyloxyd | 2,455. |

Das cyansaure Aethyloxyd zeigt in seinem chemischen Verhalten mit dem Cyansäurehydrat eine mehrfache Aehnlichkeit. Letzteres zerlegt sich bekanntlich mit Wasser in Kohlensäure und Ammoniak: $HO \cdot C_2NO + 2HO = 2CO_2 + H_3N$. Auch das cyansaure Aethyloxyd

entwickelt in Berührung mit Wasser Kohlensäure, doch giebt es als zweites Product, nicht wie man erwarten sollte, Aethylamin (denn $C_4H_5O \,.\, C_2NO + 2HO = 2CO_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$), sondern statt dessen treten 2 At. cyansaures Aethyloxyd mit 2 At. Wasser in Wechselverbindung, und erzeugen ausser Kohlensäure den sogenannten Diäthylharnstoff, nämlich

$$\underbrace{2(C_4H_5O \,.\, C_2NO)}_{\text{cyansaures Aethyloxyd}} + 2HO = 2CO_2 + \underbrace{C_{10}H_{12}N_2O_2}_{\text{Diäthylharnstoff}},$$

welcher letztere Körper sich als Harnstoff betrachten lässt, worin 2 At. Wasserstoff durch 2 At. Aethyl substituirt sind. Wenn sich die Ansicht als richtig erweisen sollte, dass der Harnstoff ein Ammoniak ist, dessen ein Wasserstoffatom durch Ammonium und die beiden anderen durch 2 At. CO repräsentirt sind, nämlich: $\left.\begin{matrix}H_4N\\CO\\CO\end{matrix}\right\}N$, so würde dem Diäthylharnstoff die rationelle Formel: $\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2\\H_2\end{matrix}\right\}N\\CO\\CO\end{matrix}\right\}N$ zukommen. Es ist übrigens sehr wahrscheinlich, dass das cyansaure Aethyloxyd mit Wasser, analog der Cyansäure, zunächst Aethylamin erzeugt, welches dann erst mit einem zweiten Atom cyansaures Aethyloxyd sich zu Diäthylharnstoff vereinigt:

$$\underbrace{C_4H_5O \,.\, C_2NO}_{\text{cyans. Aethyloxyd}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylamin}} = \underbrace{C_{10}H_{12}N_2O_2}_{\text{Diäthylharnstoff}}.$$

In diesem Sinne findet auch die Veränderung Statt, welche das cyansaure Aethyloxyd durch Ammoniak erfährt. In wässerigem Ammoniak löst es sich nämlich leicht unter Wärmeentwickelung auf, und beim Verdampfen der Flüssigkeit setzt sich Aethylharnstoff, $C_6H_8N_2O_2$, in schönen prismatischen Krystallen ab:

$$\underbrace{C_4H_5O \,.\, C_2NO}_{\text{cyans. Aethyloxyd}} + H_3N = \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_3\end{matrix}\right\}N\\CO\\CO\end{matrix}\right\}N \text{ (Aethylharnstoff).}$$

Mit Essigsäurehydrat gemischt, zerlegt sich das cyansaure Aethyloxyd in sehr bemerkenswerther Weise in Kohlensäure und ein Ammoniak, dessen eines Wasserstoffatom durch Aethyl, und dessen zweites durch Acetoxyl $(C_2H_3)^\frown C_2O_2$ ersetzt ist, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{C_4H_5O \,.\, C_2NO}_{\text{cyans. Aethyloxyd}} + \underbrace{HO \,.\, (C_2H_3)^\frown C_2, O_3}_{\text{Essigsäurehydrat}} = 2CO_2 + \underbrace{\left.\begin{matrix}C_4H_5\\(C_2H_3)^\frown C_2O_2\\H\end{matrix}\right\}N}_{\text{Aethylacetamid.}}$$

Ganz ähnlich verhält sich wasserfreie Essigsäure, von welcher, wenn etwa gleiche Volumina beider Flüssigkeiten in einer hermetisch

Bayerische Staatsbibliothek München

verschlossenen Röhre auf 180° C. erhitzt werden, 2 At. mit 1 At. des ersteren sich in Kohlensäure und sogenanntes Aethyldiacetamid verwandeln:

$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,C_2NO}_{\text{cyans. Aethyloxyd}} + 2\,[(C_2H_3)^\frown C_2O_3] = 2\,CO_2 + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ (C_2H_3)^\frown C_2O_2 \\ (C_2H_3)^\frown C_2O_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Aethyldiacetamid.}}$$

Das Verhalten des Cyansäureäthers gegen Alkohol weicht von dem gegen Wasser wesentlich insofern ab, als hierbei keine Kohlensäure frei wird. Die Elemente beider Körper vereinigen sich vielmehr zu äthylcarbaminsaurem Aethyloxyd:

$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,C_2NO}_{\text{cyans. Aethyloxyd}} + \underbrace{C_4H_5O\,.\,HO}_{\text{Alkohol}} = \underbrace{C_4H_5O\,.\,\left\{\begin{matrix} CO, \\ CO_2 \end{matrix}\right\}\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H \end{matrix}\right\} N}_{\text{äthylcarbaminsaures Aethyloxyd.}}$$

Durch Kochen des Cyansäureäthers mit Kalilauge zerfällt derselbe geradeauf ein kohlensaures Kali und Aethylamin:

$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,C_2NO}_{\text{cyans. Aethyloxyd}} + 2\,(KO\,.\,HO) = 2\,(KO\,.\,CO_2) + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N}_{\text{Aethylamin.}}$$

## Cyanursaures Aethyloxyd.

Von Wurtz 1848 entdeckt. — Zusammensetzung: $3\,C_4H_5O\,.\,C_6N_3O_3$.

Diese Aetherart ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmilzt bei 85° zu einer farblosen Flüssigkeit, die schwerer als Wasser ist, und destillirt bei 276° unverändert über. Sie ist im Wasser nur wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, und scheidet sich aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung beim Erkalten in sehr glänzenden prismatischen Krystallen aus. Das specifische Gewicht ihres Dampfes beträgt 7,4.

Dieses cyanursaure Aethyloxyd bildet sich nach Wurtz leicht, wenn man ein inniges Gemenge gleicher Aequivalente von trocknem äthyloxydschwefelsauren Kali und alkalisch reagirendem cyanursauren Kali im Oelbade destillirt; es condensirt sich alsdann im Hals der Retorte, wie in der Vorlage, in Form einer krystallinischen Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden muss. — Auch bei der Bereitung des cyansauren Aethyloxyds aus cyansaurem Kali und ätherschwefelsaurem Kali geht mit jenem eine nicht unerhebliche Quantität cyanursaures Aethyloxyd über, und lässt sich von jenem viel flüchtigeren Product durch fractionirte Destillation leicht trennen.

Die Verbindung, welche durch Einleiten des Dampfes von Cyan-

säurehydrat in Alkohol entsteht, und welche man früher für cyanursaures Aethyloxyd hielt, ist später als allophansaures Aethyloxyd erkannt.

Es ist bemerkenswerth, dass man durch Kochen des cyanursauren Aethyloxyds mit Kalilauge kein cyanursaures Kali, noch Alkohol erhält; vielmehr bilden sich hierbei in Folge einer ähnlichen Umsetzung der Atome, wie sie das cyansaure Aethyloxyd erfährt, kohlensaures Kali und und Aethylamin: $3\,C_4H_5O\,.\,C_6N_3O_3 + 6\,(KO\,.\,HO) = 3\left(\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\Big\}N\right) + 6\,(KO\,.\,CO_2)$. Man hat hieraus schliessen zu können geglaubt, dass jene Verbindung weder Cyanursäure noch Aethyloxyd enthalte, also nicht das eigentliche cyanursaure Aethyloxyd, sondern bloss eine isomere Substanz sei. Es ist jedoch zu bemerken, dass auch das cyansaure Aethyloxyd und das Cyanäthyl mit Kalilauge keinen Alkohol liefern. Jene Thatsache allein möchte daher keinen hinreichenden Beweis für die ausgesprochene Ansicht abgeben.

Nach Limpricht geht jener Umsetzung des cyanursauren Aethyloxyds in Kohlensäure und Aethylamin noch die Bildung eines anderen Körpers vorauf, deren Auftreten man deutlicher beobachtet, wenn man Barytwasser statt der Kalilauge auf den Aether einwirken lässt. Neben kohlensaurem Baryt erhält man dann eine terpentinartige, in Wasser lösliche Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{15}H_{18}N_3O_3$ oder $C_{10}H_{12}N_2O_2$, vielleicht Diäthylharnstoff, von welcher angegeben ist, dass sie sich beim Erhitzen bis 200° in Aethylamin und eine neue indifferente Substanz, $C_{11}H_{11}N_2O_3$ (?), verwandele.

Ausser dem beschriebenen neutralen cyanursauren Aethyloxyd existirt noch eine andere saure Verbindung, welche zu jenem in ähnlichem Verhältnisse zu stehen scheint, wie die Diäthyloxydphosphorsäure zum neutralen phosphorsauren Aethyloxyd, nämlich von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\HO\end{matrix}\right\}\,.\,C_6N_3O_3$, die man mit dem Namen Diathyloxydcyanursäure unterscheiden kann.

Sie entsteht nach Limpricht bei der Bereitung des neutralen cyanursauren Aethyloxyds zu Ende der trocknen Destillation von cyanursaurem und ätherschwefelsaurem Kali, und geht dann bei verstärkter Hitze in Verbindung mit Methylamin über. Da diese Verbindung nicht krystallisirt, so bleibt sie in der Mutterlauge des cyanursauren Aethyloxyds zurück. Beim Kochen dieser Mutterlauge mit Barytwasser entweicht Methylamin, und es entsteht diäthyloxydcyanursaurer Baryt, woraus die freie Säure durch Zusatz von Schwefelsäure abgeschieden werden kann. Sie krystallisirt aus der heissen vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit in schönen sechsseitigen Säulen mit dreiflächiger Zuspitzung. Ihre wässerige Lösung reagirt sauer. Auch in Alkohol und Aether ist sie ziemlich leicht löslich, und krystallisirt aus beiden in stumpfen Rhomboëdern. Sie schmilzt bei 173° und lässt sich bei noch höherer Temperatur unverändert sublimiren.

Diese Säure scheint unfähig zu sein sich mit Kali, Ammoniak und Baryt zu verbinden. Aus den diese Basen enthaltenden wässerigen Lösungen krystallisirt sie unverändert wieder aus. Wird aber die heisse ammoniakalische Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt, so schiesst beim Erkalten diäthyloxydcyanursaures Silberoxyd, $\left.\begin{matrix}2\,C_4H_5O\\ AgO\end{matrix}\right\}C_6N_3O_3$, in nadelförmigen Krystallen an. Auf ähnliche Weise lassen sich auch krystallinische Blei-, Kupfer- und Quecksilberoxydulsalze darstellen. Durch Destillation des Bleisalzes mit ätherschwefelsaurem Kali entsteht neutrales cyanursaures Aethyloxyd. Beim Zusammenschmelzen mit Kalihydrat wird Aethylamin frei. — Es gelingt eben so wenig, wie beim cyanursauren Aethyloxyd, daraus die Cyanursäure direct wieder abzuscheiden.

Gleich wie mit Sauerstoffsäuren verbindet sich das Aethyloxyd auch mit Sulfosäuren zu zusammengesetzten Aetherarten, von denen bis jetzt jedoch erst eine Verbindung, nämlich das Kohlensulfid-Aethyloxyd bekannt ist. Dieselbe wird erst später im Zusammenhange mit dem Kohlensulfid-Aethyl abgehandelt werden.

## Verbindungen des Aethyls mit den Haloiden.

### Aethylchlorür.

Syn. Chloräthyl, Salzsäureäther, leichter Salzäther, leichte Salznaphta. — Diese Aetherart war schon den älteren Chemikern bekannt. Ihre Zusammensetzung wurde aber erst 1816 von Colin und Robiquet erkannt.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)\,Cl$. — Das Aethylchlorür ist bei gewöhnlicher mittlerer Lufttemperatur ein Gas, unter + 11° C. eine farblose, leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit von durchdringendem ätherartigem, etwas knoblauchartigem Geruch und süsslich gewürzhaftem Geschmack. Es siedet bei + 11° C. und bleibt bei — 30° noch flüssig. Sein specif. Gewicht beträgt 0,921 bei 0° C. Es ist im Wasser nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Nach Thénard absorbirt Wasser von 18° C. sein gleiches Volumen Aethylchlorürgas, und erhält dadurch einen süssen Geschmack. Es ist leicht entzündlich, und brennt, wenn man das Gas aus einer feinen Spitze ausströmen lässt, mit smaragdgrüner Flamme unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen, ohne zu russen. Seine Dampfdichte beträgt 2,219 (Thénard). Es enthält $^1/_2$ Vol. Aethylgas und $^1/_2$ Vol. Chlor ohne Condensation zu 1 Volumen verbunden:

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Aethylgas . . . . . . . . . | 1,003 |
| $^1/_2$ Vol. Chlorgas . . . . . . . . . | 1,227 |
| 1 Vol. Aethylchlorürgas. . . . . . . | 2,230. |

Es ist bis jetzt nicht geglückt, das Aethylchlorür durch directe Vereinigung von Aethyl und Chlor hervorzubringen. Dasselbe bildet sich aber leicht durch wechselseitige Zersetzung von Chlorwasserstoffsäure und Aethyloxydhydrat (nicht mit Aethyloxyd): $C_4 H_5 O . HO + HCl = (C_4 H_5) Cl + 2 H O$. Diese Bildungsweise ist der der unorganischen Chloride ganz entsprechend. Es ist jedoch bemerkenswerth, dass Chlorwasserstoffsäure und Alkohol in der Kälte und selbst bei einer Temperatur, welche den Siedepunkt des Aethylchlorürs um mehrere Grade übersteigt, kein Aethylchlorür liefern, sondern dazu einer stärkeren Erwärmung bedürfen.

Man stellt diese Verbindung am besten auf die Weise dar, dass man Alkohol in der Kälte mit trockner gasförmiger Chlorwasserstoffsäure sättigt, und dann das gebildete dickflüssige saure rauchende Liquidum erwärmt, oder indem man geradezu eine Mischung von Alkohol und dem gleichen Volumen liquider rauchender Salzsäure zum Kochen erhitzt. Dies geschieht in einer tubulirten Retorte, in deren Tubulus ein einfaches Sicherheitsrohr eingeführt ist. Da mit dem Aethylchlorürgas zugleich noch viel Salzsäure- und Alkoholdämpfe fortgehen, so lässt man dies Gasgemenge zunächst durch eine grosse, zur Hälfte mit Wasser von $20^0$ gefüllte, dreihalsige Woulf'sche Flasche streichen, in deren einem Tubulus eine Sicherheitsröhre angebracht ist, und von da noch durch eine zweite kleinere, ebenfalls warmes Wasser enthaltende Flasche gehen, worin die letzten, in dem ersteren Gefäss etwa unabsorbirt gebliebenen Beimengungen des Chloräthyls vollständig absorbirt werden. Diese ist weiter mit einer langen Chlorcalciumröhre verbunden, um das Aethylchlorür zu trocknen, welches dann entweder als Gas gesammelt oder durch starke Kälte zu einer Flüssigkeit condensirt wird. Letzteres geschieht auf die Weise, dass man es durch eine lange, abwärts gebogene Glasröhre in einen schmalen Glascylinder leitet, bis auf dessen Boden die Zuleitungsröhre hinabreicht, und der von aussen mit einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgeben ist. 100 Thle. Alkohol liefern ohngefähr 12 Thle. reines Aethylchlorür.

Bei der grossen Flüchtigkeit des Aethylchlorürs bewahrt man dasselbe am besten in hermetisch verschlossenen Glasröhren auf. Eine unten zugeschmolzene Röhre von starkem Glas wird wenige Zoll unterhalb des offenen Endes, wie Fig. 3 zeigt, ausgezogen, und dann, während der untere Theil *B* in eine Kältemischung taucht, das flüssige Chloräthyl durch das obere, die Stelle eines Trichters versehende Ende *A* eingegossen. Sie wird darauf, so lange die Röhre *B* noch in der Kältemischung sich befindet, bei *a* mit dem Löthrohr zugeschmolzen.

Fig. 3.




Das Aethylchlorür kann auch durch Uebergiessen von 2 Thln. geschmolzenem und wieder gepulvertem Kochsalz mit einer Mischung aus 1 Thl. Alkohol und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und Erhitzen erhalten werden; doch ist es, auf diese

Weise dargestellt, gewöhnlich mit Aethyloxyd verunreinigt. — Es bildet sich ebenfalls nebst Aether durch Destillation von Alkohol mit verschiedenen Chlormetallen, z. B. Zinnchlorid, Antimonchlorid, Eisen- und Zinkchlorid u. a.

Das Aethylchlorür löst fette und verschiedene flüchtige Oele, auch einige Harze, sowie Schwefel und Phosphor auf. Mit manchen Körpern geht es auch feste chemische Verbindungen ein. So vereinigt es sich z. B. mit Zinnchlorid, von dem es unter Wärmeentbindung absorbirt wird, zu einem farblosen, an der Luft rauchenden Liquidum, welches unter einer lufthaltenden Glocke über Aetzkalk krystallisirt. Aehnlich verhält es sich gegen Antimonchlorid und Eisenchlorid; alle diese Verbindungen werden aber durch Wasser leicht zersetzt.

Das chemische Verhalten des Aethylchlorürs weicht von dem der unorganischen Chloride in sehr bemerkenswerther Weise dadurch ab, dass es nur schwierig den Austausch seines Chlorgehaltes gegen Sauerstoff gestattet. Selbst salpetersaures Silberoxyd ist fast ganz ohne Einwirkung darauf. Es zeugt dies von einer eigenthümlichen Stabilität, wie man sie öfter auch bei anderen organischen Verbindungen antrifft. Gleichwohl ist nicht anzunehmen, dass das Aethyl zum Chlor stärkere Verwandtschaft habe, als der Wasserstoff oder das Kalium u. a.

Verwandlungen des Aethylchlorürs. Die Lösungen der Alkalien zersetzen das Aethylchlorür viel weniger leicht, als seine chemische Natur erwarten lässt. Eine wässerige Auflösung von Kalihydrat, selbst wenn sie auf 80$^0$ C. erhitzt ist, lässt hindurchstreichendes Aethylchlorürgas fast unverändert. Alkoholische Kalilauge wirkt schneller zersetzend, doch beginnt erst nach 24 Stunden, bei einer Temperatur von 14$^0$ bis 25$^0$ C., Chlorkalium sich auszuscheiden. Vollständig und rascher erfolgt die Zersetzung in Chlorkalium und Aethyloxyd, wenn man flüssiges Aethylchlorür mit alkoholischer Kalilauge in einer hermetisch verschlossenen starken Glasröhre auf 100$^0$ C. erhitzt (Balard). — In einer Glasröhre gelinde erhitzter Natron-Kalk zerlegt darüber streichendes Chloräthylgas in Chlorkalium, Wasser und ölbildendes Gas, welches sich auf diesem Wege leicht und von grosser Reinheit gewinnen lässt.

Kalium, auf flüssiges Aethylchlorür geworfen, bedeckt sich unter Wärmeentbindung, wodurch letzteres ins Kochen geräth, mit einer weissen Kruste, und verwandelt sich, wenn man es durch wiederholtes Zerdrücken von derselben befreit, in ein weisses Pulver, welches sich im Wasser unter Wasserstoffgasentwickelung auflöst und wahrscheinlich ein Gemenge ist von Chlorkalium und Aethylkalium.

Eine erhitzte alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium verwandelt Aethylchlorürgas leicht und vollständig in Chlorkalium und einfach Schwefeläthyl; Kaliumsulfhydrat unter denselben Umständen in Aethylsulfhydrat.

Ammoniakgas sowohl wie seine wässerige Lösung wirken auf Chloräthyl bei mässiger Wärme nur wenig ein. Es ist jedoch zu ver-

muthen, dass, wenn man Ammoniakflüssigkeit mit Chloräthyl in einer hermetisch verschlossenen Röhre stärker erhitzt, Chlorammonium und Aethylamin entstehen. Ein Gemenge von 1 Vol. Chloräthylgas und 2 Vol. Ammoniakgas sollen nach Dumas und Stass beim Erhitzen über einer Spiritusflamme unter Volumverminderung Salmiak und ölbildendes Gas bilden.

In höherer Temperatur, z. B. beim Hindurchleiten durch eine schwach glühende Porzellanröhre, zerfällt das Aethylchlorür in Salzsäure und ölbildendes Gas; bei verstärkter Hitze scheidet sich Kohle ab unter Bildung von Grubengas.

Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt das Aethylchlorürgas in reichlicher Menge und verwandelt sich damit in eine an der Luft rauchende bei 130° C. siedende Flüssigkeit, welche sich aber nur zum Theil unverändert überdestilliren lässt. Bei fortschreitender Destillation tritt Bräunung ein und Bildung von schwefliger Säure. Wasser zersetzt diese Verbindung unter Abscheidung eines ätherartigen Products von noch unbekannter Natur, von welchem Kuhlmann angiebt, dass es theilweise die Eigenschaften des Chlorals und des Chlorkohlensäureäthers zeige. Es besitzt starken Knoblauchgeruch, reizt in hohem Grade zu Thränen, hat beinahe dasselbe specif. Gewicht wie das Wasser, und wird davon in der Kälte nur wenig aufgelöst. Heisses Wasser nimmt etwas mehr davon auf, die Lösung wird dann durch Silbersolution, nicht aber durch Chlorbaryum gefällt.

Die saure Flüssigkeit, welche bei der Zersetzung der obigen Verbindung von Aethylchlorür mit wasserfreier Schwefelsäure, durch Wasser neben dem ölartigen Körper entsteht, enthält eine der Aetherschwefelsäure analoge Säure, welche mit Baryt ein lösliches Salz erzeugt. Diese Körper verdienen noch eine genauere Untersuchung. — Gewöhnliche Schwefelsäure lässt das Aethylchlorürgas unverändert.

Heisse Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht zersetzt das Aethylchlorür unter Bildung von Salzsäure und salpeterigsaurem Aethyloxyd.

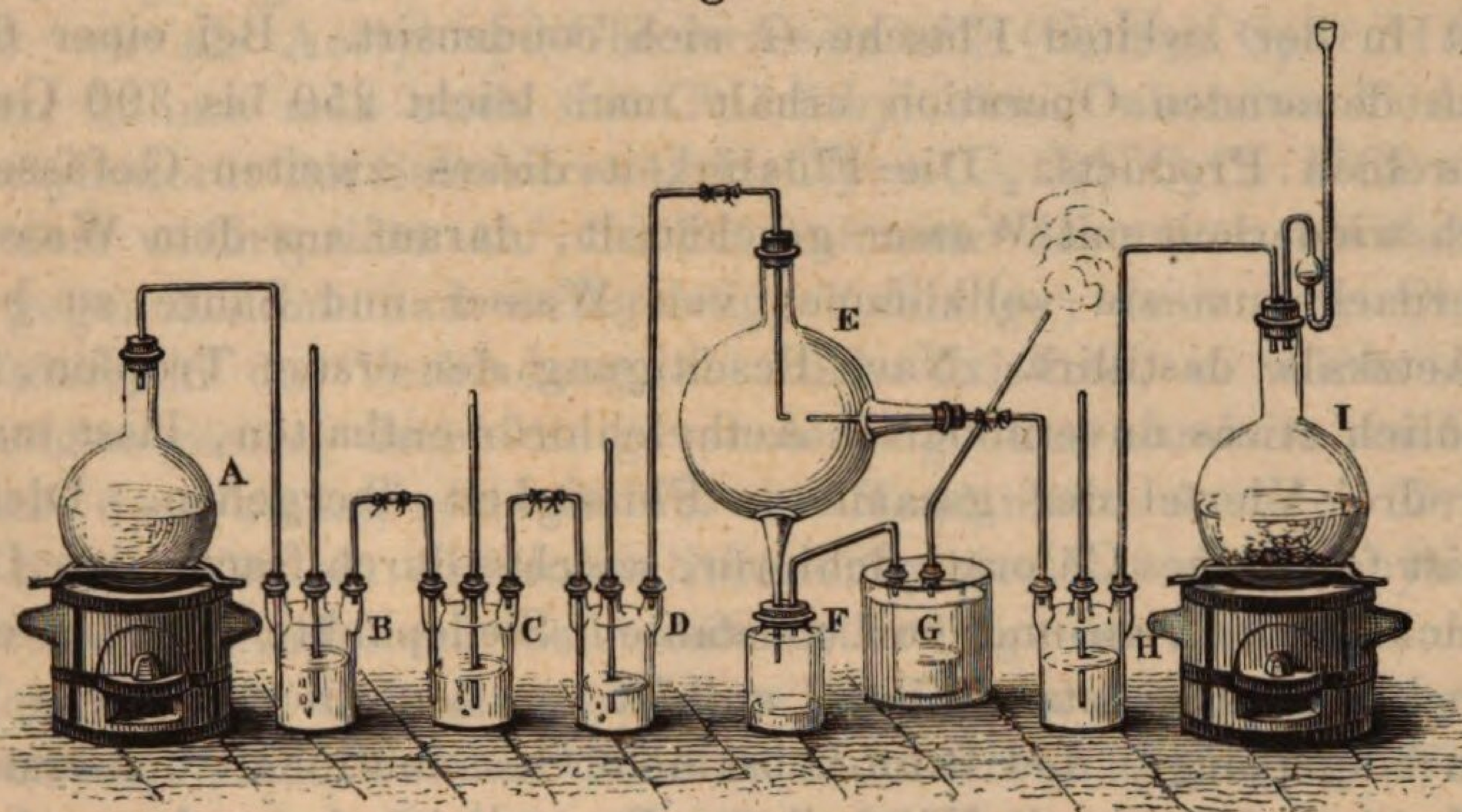
Chlorgas wirkt nach Regnault auf Aethylchlorürgas im Dunkeln gar nicht ein; auch im zerstreuten Lichte erfolgt nur eine schwache Reaction; aber im directen Sonnenlichte vereinigen sie sich unter Freiwerden von Wärme unter Salzsäureentbindung zu einer ätherartigen Flüssigkeit, welche ihrer Zusammensetzung nach als Aethylchlorür betrachtet werden kann, worin ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Chlor substituirt ist. Sie ist das

## Chloräthylchlorür,

auch Aldehydchlorid oder Chloraldehyd (nicht zu verwechseln mit dem sauerstoffhaltigen sogenannten Chloraldehyd) genannt; *éther hydrochlorique monochloruré.*

Zusammensetzung: $C_4 \left.\begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix}\right\} Cl$. — Zur Darstellung dieses Körpers kann der von Regnault angewandte, Fig. 4 abgebildete Apparat,

Fig. 4.




oder eine ähnliche Vorrichtung dienen. Aus dem Kolben $A$, welcher eine Mischung von gleichen Volumen Alkohol und rauchender Salzsäure enthält, entwickelt man durch Erwärmen Chloräthylgas, welches zunächst die drei Waschflaschen $B$, $C$ und $D$ durchstreicht, wovon die mittlere Schwefelsäure, die beiden anderen warmes Wasser enthalten, um es von den beigemengten Alkoholdämpfen und Salzsäure zu befreien. Das Gas gelangt dann in den doppelt tubulirten Glasballon $E$, und trifft daselbst mit Chlorgas zusammen, welches aus dem Kolben $J$ entwickelt, und in der Wasser enthaltenden Flasche $H$ zuvor gereinigt ist. Beide Gase gelangen demnach feucht in den Ballon $E$. Regnault, von dem diese Vorschrift herrührt, lässt unerwähnt, ob Gegenwart von Wasserdämpfen die Vereinigung des Chlors und Aethylchlorürs unterstütze, oder ob sie unwesentlich sei. Damit das Chlor auf das Aethylchlorür einwirke, ist es nothwendig, dass der Ballon $E$, in dem sie sich mischen, wenigstens zu Anfang der Operation von dem directen Sonnenlichte getroffen wird. Ist der Process einmal eingeleitet, so bedarf es später des unmittelbaren Sonnenlichtes nicht mehr. Es ist ferner dafür Sorge zu tragen, dass das Chloräthylgas stets im rascheren Strome in den Ballon $E$ eintritt, als das Chlor, weil im anderen Falle neben dem Chloräthylchlorür sich noch andere chlorreichere Producte bilden.

Das Chloräthylchlorür, welches zum Theil schon in dem Ballon sich zu einer Flüssigkeit condensirt, tropft durch die abwärts gehende trichterförmige Verlängerung desselben in das Gefäss $F$, zum Theil sammelt es sich in dem damit verbundenen zweiten Gefäss $G$ an, welches von aussen durch kaltes Wasser gut abgekühlt wird. Die zugleich gebildete Salzsäure entweicht aus der aufwärts gebogenen Röhre, welche man, um nicht von den Dämpfen belästigt zu werden, ins Freie oder in einen gut ziehenden Schornstein leitet.

Auch wenn man sorgfältig darüber wacht, dass das Chloräthylgas fortwährend im Ueberschuss vorhanden bleibt, bilden sich doch stets kleine Mengen chlorreicherer Producte, welche als die weniger flüchtigen sich in dem Gefäss *F* sammeln, während das flüchtigere Chloräthylchlorür zumeist in der zweiten Flasche *G* sich condensirt. Bei einer 6 bis 8 Stunden dauernden Operation erhält man leicht 250 bis 300 Grammen des unreinen Products. Die Flüssigkeit dieses zweiten Gefässes wird für sich wiederholt mit Wasser geschüttelt, darauf aus dem Wasserbade, und hernach, um sie vollkommen von Wasser und Säure zu befreien, über Aetzkalk destillirt. Nach Beseitigung der ersten Tropfen, welche gewöhnlich etwas unverändertes Aethylchlorür enthalten, lässt man ohngefähr drei Viertel der gesammten Flüssigkeit übergehen. Dieses Destillat ist fast reines Chloräthylchlorür, welches durch fractionirte Destillation leicht völlig rein und von constantem Siedepunkte (64$^0$ C.) erhalten werden kann. Das letzte Viertel enthält von den chlorreicheren Verbindungen beigemengt, und kann nebst dem Gesammtinhalt der ersten Flasche *F* obiger Figur mit Vortheil zur Darstellung der weiteren Substitutionsproducte des Chloräthyls benutzt werden.

Das Chloräthylchlorür ist ein farbloses, leichtflüssiges Liquidum von ätherartigem Geruch, ähnlich dem des Oel des ölbildenden Gases, und von süssem, zugleich pfefferartigem Geschmack. Sein specif. Gewicht beträgt 1,24 bei 17$^0$C., seine Dampfdichte 3,478. Es siedet bei 64,8$^0$C., ist mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, in Wasser unlöslich.

Sehr bemerkenswerth ist das chemische Verhalten des Chloräthylchlorürs gegen Kalium und weingeistige Kalilauge. Während nämlich das Aethylchlorür von Kalium unter Wärmeentwickelung zersetzt wird, lässt sich das Chloräthylchlorür von metallischem Kalium unverändert, und ohne dass dies seinen Metallglanz verliert, abdestilliren. Eben so wenig erhält man einen Niederschlag von Chlorkalium, wenn man jenen Körper mit alkoholischer Kalilauge kocht, es destillirt vielmehr mit dem Alkohol über, und lässt sich daraus durch Wasser unverändert wieder abscheiden.

Das Chloräthylchlorür hat gleiche Zusammensetzung mit dem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff: $C_4 H_3 Cl . H Cl$, dem sogenannten Oel des ölbildenden Gases, und besitzt, wie schon erwähnt, auch den Geruch desselben. Ihr Verhalten jedoch, namentlich gegen alkoholische Kalilauge, wodurch die letzte Verbindung augenblicklich unter Abscheidung von Chlorkalium zersetzt wird, wie ihre verschiedenen Siedepunkte und specifischen Gewichte lassen leicht erkennen, dass sie ganz verschiedene Verbindungen sind.

Je dürftiger bis jetzt unsere Kenntnisse von dem chemischen Verhalten des Chloräthylchlorürs sind, desto schwieriger ist es, über die chemische Constitution dieses Körpers zu urtheilen. Die Erfahrung, dass das Aethyloxyd und Aethyloxydhydrat, wenn sie der Einwirkung des

Sauerstoffs oder des Chlors unterliegen, aus der Reihe der Aethylverbindungen heraustreten, und in Acetylverbindungen übergehen, lässt die Vermuthung Raum gewinnen, dass auch das Chloräthylchlorür zu den Acetylverbindungen gehöre. Analog dem einfach gechlorten Aethyloxyd, welches wir als Acetyloxyd-Chlorwasserstoff, $(C_2\,H_3)^\frown C_2\,O\,.\,H\,Cl$, betrachten, könnte man auch das Chloräthylchlorid als eine Verbindung von Acetylchlorür mit Salzsäure: $C_4\,H_4\,Cl_2 = (C_2\,H_3)^\frown C_2\,Cl\,.\,H\,Cl$ ansehen. Allein dem widerspricht auf das Bestimmteste das zuvor erwähnte Verhalten gegen Kalium und weingeistige Kalilauge; denn wenn Chlorwasserstoffsäure in der Verbindung als solche existirte, so würde sie allen Erfahrungen gemäss durch die genannten Agentien eliminirt werden. Da dies nicht der Fall ist, so bleibt vor der Hand nichts Anderes übrig, als diesen Körper für ein wirkliches Substitutionsproduct des Aethylchlorürs anzusprechen. Auffallend bleibt dabei allerdings der Umstand, dass das Aethylchlorür sein Chloratom so leicht an Kalium abgiebt, während sein Substitutionsproduct, welches das eine Atom Chlor in gleicher Weise gebunden enthält, der Einwirkung dieses Metalles widersteht. Wie in vielen anderen Fällen müssen wir die Entscheidung dieser Frage künftigen Erfahrungen überlassen.

Es ist schon oben bemerkt, dass durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür oder Chloräthylchlorür noch andere und zwar chlorreichere Producte entstehen, welche ihrer empirischen Zusammensetzung nach sämmtlich als Aethylchlorüre betrachtet werden könnten, worin die Wasserstoffatome der Reihe nach durch Chlor substituirt sind. Diese Körper gehören indess nicht mehr der Aethylreihe, sondern, vielleicht mit Ausnahme des letztern, der Acetylreihe an, und können daher erst später beschrieben werden. Eine übersichtliche Zusammenstellung dieser Substitutionsproducte möge hier genügen:

| | |
|---|---|
| $(C_4\,H_5)\,Cl$ . . . . . . . . . . . . . | Aethylchlorür. |
| $C_4\,H_4\,Cl_2 = \left(C_4\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)Cl$ . . . . | Chloräthylchlorür (einfach gechlortes Aethylchlorür). |
| $C_4\,H_3\,Cl_3 = (C_2\,H_3)^\frown C_2,\,Cl_3$ . | Acetylchlorid (zweifach gechlortes Aethylchlorür). |
| $C_4\,H_2\,Cl_4 = \left(C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2,\,Cl_3$ | Monochloracetylchlorid (dreifach gechlortes Aethylchlorür). |
| $C_4\,H\,Cl_5 = \left(C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)^\frown C_2,\,Cl_3$ | Dichloracetylchlorid (vierfach gechlortes Aethylchlorür). |
| $C_4\,Cl_6 = 2\,C_2\,Cl_3$ . . . . . . . . | Kohlensesquichlorid (fünffach gechlortes Aethylchlorür). |

## Aethylbromür.

Syn. Bromäthyl, Bromwasserstoffsäureäther. Von Serullas 1827 entdeckt. — Zusammensetzung: $(C_4\,H_5)\,Br$.

Das Aethylbromür ist ein farbloses, sehr flüchtiges und dünnflüssiges Liquidum, von starkem ätherartigen, ein wenig an Knoblauch erinnernden Geruch und Geschmack. Es bleibt noch bei — 31° C. flüssig, siedet bei 40,7° C. — Pierre hat die merkwürdige Erscheinung beobachtet, dass die Temperatur des Aethylbromürs, ehe es zum Sieden gelangt, oft bis auf 50° C. steigt, und dann im Augenblick, wo das Sieden beginnt, wieder auf 40,7° C. herabsinkt. — Sein specif. Gewicht beträgt 1,473 bei 0°. Es ist mit Alkohol und Aether leicht mischbar, und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder gefällt, welches nur wenig davon zu lösen vermag. Es brennt mit grünlicher Flamme unter Ausstossung von Bromdämpfen, und zerfällt bei schwacher Rothglühhitze in Bromwasserstoff und ölbildendes Gas, bei stärkerer Hitze wird Brom frei und Kohle abgeschieden. Seine Dampfdichte beträgt 3,754 (Marchand), und es enthält demnach $^1/_2$ Vol. Aethyl und $^1/_2$ Vol. Bromdampf ohne Condensation zu 1 Volumen verbunden.

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Aethyl . . . . . . . . . | 1,002 |
| $^1/_2$ Vol. Bromdampf . . . . . | 2,764 |
| 1 Vol. Aethylbromürgas . . . | 3,766. |

Das Aethylbromür entsteht nach Löwig durch Destillation einer Mischung von 1 Thl. absoluten Alkohols und 3 Thln. Brom zugleich mit Formylbromid, von dem es durch Rectification getrennt werden kann. Man stellt dasselbe zweckmässiger durch Zersetzung des Alkohols mit Bromphosphor dar, indem man zu 1 Thle. Phosphor und 40 Thln. starken Alkohols nach und nach 7 bis 8 Thle. Brom hinzufügt und bei gelinder Wärme destillirt (Serullas), oder indem man mit Beibehaltung jener Gewichtsverhältnisse zuerst das Brom bei Ausschluss des Sonnenlichtes durch langsames Einträpfeln und beständiges Schütteln mit dem Alkohol mischt, und zu dieser in eine tubulirte Retorte gebrachten Mischung den Phosphor in kleinen Stückchen hinzufügt (Pierre). Diese Mischung muss sehr allmälig gelinde erhitzt werden, und die Retorte mit einem guten Kühlapparate verbunden sein. Man unterbricht die Destillation, sobald die übergehenden Tropfen sich mit Wasser nicht mehr trüben. Durch Zusatz von Wasser zu dem Destillat scheidet sich alsdann das Aethylbromür als schwere ölartige Flüssigkeit ab, welche durch wiederholtes Schütteln mit destillirtem Wasser und Destillation über Chlorcalcium rein erhalten wird.

Auch durch Erhitzen von Bromkalium mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Schwefelsäure kann das Aethylbromür dargestellt werden, doch nicht ohne erheblichen Verlust an Brom.

Das chemische Verhalten des Aethylbromürs ist noch weniger sorgfältig studirt, wie das des entsprechenden Chlorürs. Uebrigens gewährt dieser Körper, wie auch das Aethyljodür, ein sehr einfaches Mittel, um in den Ammoniakbasen Wasserstoff durch Aethyl zu substituiren. So

wird z. B. aus Ammoniak und Aethylbromür bromwasserstoffsaures Aethylamin: $H_3N + (C_4H_5)Br = \left.\begin{matrix}H_3\\C_4H_5\end{matrix}\right\} N, Br.$

## Aethyljodür.

Syn. Jodäthyl, Jodwasserstoffäther, Hydriodnaphta. — Von Gay-Lussac 1815 entdeckt. — Zusammensetzung: $(C_4H_5)J$.

Das Aethyljodür ist ein farbloses, bei — 33° C. noch flüssiges Liquidum von ätherartigem, etwas an Knoblauch und Schwefelkohlenstoff erinnerndem Geruch, in Wasser sehr wenig, in Alkohol leicht löslich, und daraus durch Wasser wieder fällbar. Sein specif. Gewicht beträgt 1,946 bei 16° C. (Frankland). Es siedet bei 72,2° C. (Frankland), bei 70° C. (Pierre); ist nicht entzündlich, zersetzt sich aber in der Flamme eines brennenden Körpers unter Ausstossung von violetten Joddämpfen. Seine Dampfdichte beträgt 5,417 (Marchand).

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Aethylgas | 1,002 |
| $^1/_2$ Vol. Joddampf | 4,383 |
| 1 Vol. Aethyljodürgas | 5,385. |

Zur Darstellung des Aethyljodürs sind verschiedene Vorschriften gegeben, welche fast sämmtlich darauf hinausgehen, Alkohol durch Jodphosphor zu zersetzen. Denn obschon jene Aetherart sich auf ähnliche Weise wie das Aethylchlorür, nämlich durch Erhitzen von concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure mit Alkohol, darstellen lässt, so ist diese Methode doch viel umständlicher und auch weniger ergiebig als jene. Die Zersetzung, welche der Jodphosphor durch Alkohol erleidet, ist ganz analog derjenigen, welche er durch Wasser erfährt, nämlich $PJ_5 + 8(C_4H_5O . HO) = 5C_4H_5J + 3HO . PO_5 + 2HO$. Ausser freier Phosphorsäure bildet sich übrigens gleichzeitig auch meist noch Aetherphosphorsäure.

Anstatt den Jodphosphor unmittelbar auf Alkohol einwirken zu lassen, verfährt man zweckmässiger so, dass man Phosphor mit einer alkoholischen Lösung von Jod behandelt, oder umgekehrt Jod in ein Gefäss mit Alkohol einträgt, worin sich Phosphor befindet. Frankland hat das folgende Verfahren als vortheilhaft befunden: In einem mit eiskaltem Wasser umgebenen Gefäss werden 7 Thle. Phosphor mit 35 Thln. absoluten Alkohols übergossen, und der Mischung nach und nach in kleinen Quantitäten 23 Thle. Jod zugesetzt. Die nach beendeter Zersetzung von dem gebliebenen festen Rückstande abgegossene Flüssigkeit wird alsdann im Wasserbade destillirt, das Destillat wiederholt mit Wasser gewaschen, darauf mit so viel Jod versetzt, bis es schwach davon gefärbt bleibt, und über Chlorcalcium getrocknet. Dieser Zusatz von etwas überschüssigem Jod ist deshalb nothwendig, weil das Destillat meist etwas freien Phosphor enthält, welcher von Jod gebunden wird. Das noch

Wasser, freies Jod und Jodwasserstoffsäure enthaltende Product muss zur völligen Reinigung wiederholt von jedesmal erneueten Gemengen aus geschmolzenem Chlorcalcium, Quecksilber und Bleioxyd abdestillirt werden.

Nach Marchand stellt man grosse Mengen von Aethyljodür in kurzer Zeit dadurch dar, dass man eine verschliessbare Flasche zu $^5/_6$ mit absolutem Alkohol füllt, der auf 100 Thle. 2 Thle. Jod aufgelöst enthält, diese Mischung mit 20 Thln. Phosphor versetzt und in dem geschlossenen Gefäss unter häufigern Schütten so lange stehen lässt, bis sie farblos geworden ist. Man löst alsdann in einem herausgenommenen Theile dieser Flüssigkeit abermals 2 Thle. Jod, giesst diese Lösung in die Flasche zurück, die sich dann aufs Neue entfärbt, und wiederholt dies so oft, bis man etwa 66 Thle. Jod auf 100 Thle. Alkohol verbraucht hat. Die Flüssigkeit nimmt zuletzt eine ölartige Consistenz an, und löst dann eine nicht unerhebliche Menge Phosphor auf, so dass sie an der Luft raucht. Sie muss deshalb von dem noch unzersetzten festen Phosphor abgegossen, und vor der Destillation noch mit ein wenig alkoholischer Jodlösung versetzt werden, um den aufgelösten freien Phosphor zu binden. Man destillirt alsdann etwa $^4/_5$ derselben ab, fällt aus dem Destillat das von freiem Jod etwas gefärbte Aethyljodür mit Wasser, und reinigt es weiter auf die vorhin angegebene Weise.

Die übrigen noch bekannten Darstellungsmethoden des Aethyljodürs weichen in den wesentlichen Punkten nicht sehr von den beiden obigen ab, weshalb eine nähere Beschreibung derselben hier überflüssig erscheint.

Verwandlungen des Aethyljodürs. Wie das entsprechende Chlorür und Bromür wird auch das Aethyljodür von wässeriger Kalilauge, selbst beim Erhitzen nur wenig zersetzt. Alkoholische Kaliflüssigkeit zerlegt es in Jodkalium und Alkohol. — Kalium erhält sich darin bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, entzündet sich aber, wenn man es in seinem Gas erhitzt. — Heisser Natronkalk, über welchen man dampfförmiges Jodäthyl leitet, nimmt Jodwasserstoff daraus auf unter Bildung von Jodnatrium und Wasser, und Vinylwasserstoffgas entweicht: $C_4H_5J + NaO = (C_4H_3)H + NaJ + HO$. Eine ähnliche Zersetzung erleidet es, wenn man sein Gas durch eine enge, dunkel rothglühende Glasröhre treibt. Es zerfällt dann nämlich in ein Gemenge von Wasserstoff und Vinylwasserstoff, die gasförmig entweichen, und festes Vinyljodür-Jodwasserstoff, durch freies Jod meist etwas gefärbt: $2\,C_4H_5J = (C_4H_3)H + H + (C_4H_3)J \,.\, HJ$ (E. Kopp).

Die bekannte Empfindlichkeit der Jodverbindungen gegen das Licht theilt auch das Aethyljodür in hohem Maasse. Schon im zerstreuten Tageslichte färbt es sich nach und nach roth in Folge der Abscheidung von freiem Jod. Rascher wird diese Färbung durch die directen Sonnenstrahlen bewirkt. Frankland hat nun gezeigt, dass hierbei das Aethyljodür gerade auf zerfällt in Jod und freies Aethylgas, dass jedoch diese Zersetzung in dem Maasse sich verlangsamt, als die Flüssigkeit sich mehr

mit freiem Jod sättigt, und zuletzt ganz aufhört. Wenn man aber Jodäthyl zugleich mit einem anderen Körper den Sonnenstrahlen aussetzt, welcher das sich ausscheidende Jod chemisch bindet, z. B. Quecksilber, so wird dasselbe in kurzer Zeit bis auf den letzten Tropfen in Jodquecksilber und Aethylgas umgewandelt. Am raschesten erfolgt diese Trennung in der Nähe des Focus eines Brennspiegels. Dass hierbei nur Lichtstrahlen, und zwar die sogenannten chemischen Strahlen, keineswegs aber zugleich auch Wärmestrahlen mitwirken, ist durch besondere Versuche dargethan.

Man würde obiges Verhalten des Aethyljodürs mit Vortheil zur Darstellung des reinen Aethylgases benutzen können, wenn letzteres hierbei nicht eine weitere partielle Zersetzung erlitte, nämlich in Vinylwasserstoff und Aethylwasserstoff: $2\,C_4H_5 = (C_4H_3)\,H + (C_4H_5)\,H$, mit denen man daher das Aethylgas stets gemengt erhält.

Trocknes Chlor verwandelt das Aethyljodür unter Ausscheidung von Jod in Aethylchlorür. Bei länger fortgesetzter Einwirkung des Chlors wird Chlorjod gebildet. — Auch Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure machen Jod daraus frei. — Aus einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Silberoxyd fällt auf Zusatz von Aethyljodür Jodsilber nieder.

Die Leichtigkeit, mit der das Jod sich vom Aethyl trennt, macht jene Verbindung zu einem ausgezeichneten Mittel, um in gleicher Weise, wie beim Aethylbromür beschrieben, den Wasserstoff in gewissen organischen Verbindungen durch Aethyl zu substituiren, und um das Aethyl auf Metalle zu übertragen. Frankland, welcher dieses Verhalten des Aethyljodürs zuerst beobachtete, hat durch Erhitzen desselben mit Zink, Zinn u. a. dem Kakodyl analoge gepaarte Metallradicale dargestellt, die sich besonders durch ihre ungewöhnliche Affinität zu Sauerstoff, Chlor u. s. w. auszeichnen. Der Vorgang z. B. bei der Bildung des Zinkäthyls ist aus folgender Gleichung ersichtlich: $(C_4H_5)\,J + 2\,Zn = (C_4H_5)\,Zn + Zn\,J$. Ausserdem wird hierbei immer ein Theil Aethyl nebst seinen Zersetzungsproducten, nämlich Aethylwasserstoff und Vinylwasserstoffgas frei, vielleicht in Folge der weiteren zersetzenden Wirkung des Jodäthyls auf Zinkäthyl: $(C_4H_5)\,Zn + (C_4H_5)\,J = 2\,C_4H_5 + Zn\,J$. Aehnliche gepaarte Radicale, z. B. vom Antimon und Arsenik lassen sich nach Löwig durch doppelte Zersetzung von Antimon- oder Arsenkalium und Jodäthyl erhalten.

## Aethylfluorür.

Diese Aetherart entsteht nach Reinsch, wenn man absoluten Alkohol in einem mit Kältemischung umgebenen Gefäss von Platin oder Blei mit Flusssäuredämpfen sättigt, dann aus einer Retorte von Platin oder Blei $^1/_4$ des Volumens abdestillirt, und das Destillat mit Wasser fällt. Es scheidet sich dabei ein leichtflüssiges, sehr flüchtiges Liquidum aus, wel-

ches löffelkrautartig riecht und schmeckt, und mit bläulicher Flamme brennt unter Ausstossung von Flusssäuredämpfen. Diese Flüssigkeit, welche für Aethylfluorür angesehen werden kann, lässt sich nicht in Glasgefässen aufbewahren. Sie ist weder analysirt, noch auch weiter studirt.

## Aethylcyanür.

Syn. Cyanäthyl, Cyanwasserstoffäther, Propionitril. — Von Pelouze 1834 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_6H_5N = (C_4H_5)\,Cy$. — Das Cyanäthyl ist ein farbloses, leichtflüssiges Liquidum von durchdringendem widrigen Geruch, ohne dass jedoch die Dämpfe desselben, eingeathmet, auf die Gesundheit nachtheilig einwirken. Innerlich genommen ist es giftig. Es hat ein specif. Gewicht von 0,787 bei 15⁰ C., siedet bei 88⁰ C. *); ist in reinem Wasser ziemlich löslich, wird aber durch Zusatz von Kochsalz wieder ausgeschieden. Mit Alkohol und Aether lässt es sich in allen Verhältnissen mischen. Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 1,928 (Pelouze).

| | |
|---|---|
| ½ Vol. Aethylgas . . . . . . . . . . | 1,002 |
| ½ Vol. Cyangas . . . . . . . . . . . | 0,898 |
| 1 Vol. Aethylcyanürdampf . . . . . . | 1,900. |

Die Darstellung des Cyanäthyls gelingt auf verschiedene Weise. Man destillirt aus einer in ein Sandbad eingesetzten Retorte ein trocknes Gemenge von 1 Thle. fein gepulvertem Cyankalium und 1½ bis 2 Thln. äthyloxydschwefelsaurem Kali bei allmälig steigender Temperatur: $(KO\,.\,SO_3 + C_4H_5O\,.\,SO_3) + KCy = (C_4H_5)\,Cy + 2\,(KO\,.\,SO_3)$, und condensirt die übergehenden flüchtigen Producte durch einen mit dem Retortenhalse verbundenen guten Kühlapparat. Das Destillat ist eine gelbliche, widrig riechende ölige Flüssigkeit, und enthält ausser Cyanäthyl noch Alkohol, kohlensaures Ammoniak und Cyanammonium (wenn das Cyankalium durch cyansaures Kali verunreinigt war, ohne Zweifel auch cyansaures und cyanursaures Aethyloxyd). Bei der Rectification desselben bleibt ein brauner schwer flüchtiger, flüssiger Rück-

*) Nach neueren Beobachtungen von Grimm verliert jenes Cyanäthyl, wenn man seine wässerige Lösung mit wenig verdünnter Salzsäure schüttelt, seinen widrigen Geruch leicht und vollkommen. Bei nachheriger Destillation dieser sauren Flüssigkeit geht zuerst ein farbloses ölartiges Liquidum über von nicht unangenehmem, schwachem ätherartigen Geruch, welches, über Chlorcalcium getrocknet, hernach eine constante Siedetemperatur von 98⁰ C. zeigt, in seinen übrigen Eigenschaften aber die grösste Uebereinstimmung mit dem riechenden Cyanäthyl besitzt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass der widrige Geruch von kleinen Beimengungen von Cyanammonium und vielleicht auch von cyansaurem Aethyloxyd herrührt. Demnach würde das auf obigem Wege von diesen Beimengungen befreite, wenig riechende und bei 98⁰ C. siedende Product das reine Aethylcyanür sein.

stand, aus dem sich nach längerem Stehen schöne klare Krystalle absetzen, die vielleicht cyanursaures Aethyloxyd sind. Zur weiteren Reinigung wird das hierbei übergegangene flüchtigere Product wiederholt mit Wasser geschüttelt, das ungelöst bleibende Cyanäthyl über Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Durch Zusatz von Kochsalz zu jenen Waschwassern lässt sich noch eine nicht unerhebliche Menge Cyanäthyl daraus abscheiden.

Nach Williamson erhält man das Cyanäthyl sehr leicht und rein, wenn man (rothes) Jodäthyl mit etwas mehr als der äquivalenten Menge gepulverten Cyankaliums (etwa 1 Thl. auf 2 Thle. Jodäthyl) und 4 Thle. Alkohol in einem Kolben erhitzt, welcher mit dem unteren Ende eines Kühlapparates verbunden ist, so dass das Verdampfende verdichtet wieder zurückfliesst. Wenn alles Jodäthyl zersetzt ist, wird der Inhalt des Kolbens zur Trockne destillirt und das Destillat, wie angegeben, weiter gereinigt.

Auch durch Destillation von trocknem propionsauren Ammoniak oder von Propionamid mit wasserfreier Phosphorsäure geht Cyanäthyl (Propionitril) über: $H_4NO \,.\, (C_4H_5)^\frown C_2O_3 + xPO_5 = (C_4H_5)\,C_2N + 4HO \,.\, xPO_5$.

Durch Behandlung des Cyanäthyls mit wässeriger oder alkoholischer Kalilauge bildet sich auffallender Weise weder Cyankalium noch Alkohol, wie es überhaupt noch nicht gelungen ist, aus dem Cyanäthyl direct Alkohol zu regeneriren, sondern es findet eine ähnliche Verwandlung Statt, wie sie Cyanwasserstoffsäure erleidet. Der Stickstoff des Cyans verwandelt sich nämlich, indem gleichzeitig Wasser zersetzt wird, in Ammoniak, welches sich verflüchtigt, und im Rückstande bleibt propionsaures Kali. Diese Zersetzung und ihre Analogie mit der Umwandlung der Cyanwasserstoffsäure in Ammoniak und Ameisensäure erhellt aus folgenden Gleichungen:

$$\underbrace{HC_2N}_{\text{Cyanwasserstoff}} + KO + 3HO = \underbrace{KO \,.\, H^\frown C_2, O_3}_{\text{ameisensaures Kali}} + H_3N$$

$$\underbrace{(C_4H_5)\,C_2N}_{\text{Cyanäthyl}} + KO + 3HO = \underbrace{KO \,.\, (C_4H_5)^\frown C_2, O_3}_{\text{propionsaures Kali}} + H_3N.$$

Die nämliche Metamorphose bewirken verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure, wenn man Cyanäthyl anhaltend damit kocht. — Kalium wirkt energisch auf wasserhaltiges Cyanäthyl ein und verwandelt sich damit in Cyankalium und Aethylwasserstoff (s. d.), welcher gasförmig entweicht: $(C_4H_5)\,Cy + 2K + HO = KCy + KO + (C_4H_5)\,H$. Gleichzeitig erleidet hierbei das Cyanäthyl theilweise eine Umsetzung seiner Elemente zu einer metameren Verbindung, das Kyanäthin: $C_{18}H_{15}N_3 = 3\,(C_4H_5 \,.\, C_2N)$, eine organische Salzbasis, welche mit dem Cyankalium im Rückstande bleibt.

## Aethylrhodanür.

Syn.: Aethylsulfocyanür, Schwefelcyanäthyl. Von Cahours 1845 entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_4 H_5) Cy S_2$. — Es ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von durchdringendem Knoblauchgeruch und süssem, dem Anis ähnlichem Geschmack. Sein specif. Gewicht ist dem des Wassers sehr nahe gleich und beträgt bei 16° C. 1,02. Es siedet bei 146° C., ist im Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Seine Dampfdichte beträgt 3,018.

Man erhält das Aethylrhodanür leicht und in reichlicher Menge durch Destillation eines Gemenges gleicher Theile von ätherschwefelsaurem Kali (oder Kalk) und Kaliumrhodanür aus einer geräumigen Retorte, welche, da die Masse im Anfang stark aufschäumt, nur zum zehnten Theil damit gefüllt sein darf. Wegen des heftigen Stossens ist es rathsam, die Destillation anfangs aus einem Oelbade vorzunehmen und hernach, wenn die Masse compact und trocken geworden ist, über freiem Feuer zu beenden. Das mit Wasser übergehende, meist etwas Ammoniak und Blausäure enthaltende Destillat wird wiederholt mit Wasser geschüttelt, dann über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Wenn die Siedetemperatur auf 146° C. gestiegen ist, auf welchem Punkte sie lange constant bleibt, wird die Vorlage gewechselt. Das bei jener Temperatur übergegangene Destillat ist fast reines Aethylrhodanür. Durch abermalige Rectification kann man es leicht völlig rein erhalten.

Eine andere, jedoch weniger ergiebige Bereitungsweise besteht darin, dass man eine concentrirte alkoholische Lösung von Kaliumrhodanür mit Aethylchlorürgas sättigt, und die Mischung einige Wochen lang in die Sonne stellt, wobei sich eine reichliche Menge Chlorkalium abscheidet: $K . Cy S_2 + (C_4 H_5) Cl = K Cl + (C_4 H_5) Cy S_2$. Die davon abgegossene Flüssigkeit wird dann mit dem gleichen Wasser vermischt und destillirt, das Destillat mit dem doppelten Volumen Aether und darauf mit so viel Wasser versetzt, dass sich der Aether abscheidet, welcher nun das gebildete Aethylrhodanür aufgelöst enthält. Durch Rectification lässt sich letzteres von dem leichter flüchtigen Aether leicht trennen.

Das Aethylrhodanür wird von wässeriger Kalilauge, auch bei anhaltendem Kochen, nicht verändert; concentrirte alkoholische Kaliflüssigkeit dagegen zerlegt es schon in der Kälte unter Abscheidung von Cyankalium. Die Flüssigkeit nimmt dabei den eigenthümlich lauchartigen Geruch des Mercaptans an. — Eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium verwandelt sich damit, nach Löwig, in Kaliumrhodanür und einfach Schwefeläthyl. — Metallsalze werden vom Aethylrhodanür, in Alkohol gelöst, nicht gefällt. — Chlor und Brom wirken auf das Aethylrhodanür heftig ein, und erzeugen damit Producte, deren Natur noch nicht genauer erforscht ist. — Starke Salpetersäure oxydirt das Aethyl-

rhodanür leicht zu Aethyldithionsäure: $HO . (C_4H_5)^\frown S_2, O_5$, Kohlensäure, Stickoxyd und salpetrige Säure. Schwefelsäure wird dabei nur wenig gebildet.

## Verbindungen des Aethyls mit Schwefel, Selen und Tellur.

### Aethylsulfuret.

Syn.: Einfach Schwefeläthyl, Aethylsulfid, Schwefelwasserstoffäther. Von Döbereiner entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)S$. — Das Aethylsulfuret ist eine leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit von starkem knoblauchartigen Geruch, die bei 91° C. siedet (Pierre), mit Wasser nicht mischbar ist, sich aber in Alkohol und Aether leicht löst. Sein specif. Gewicht ist 0,836 bei 20° C. Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme unter Bildung von schwefligsaurem Gas. Seine Dampfdichte beträgt 3,0 (Regnault).

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Aethyl . . . . | 2,005 |
| $^1/_6$ Vol. Schwefeldampf . | 1,105 |
| 1 Vol. Schwefeläthyl . . | 3,110. |

Man bereitet das Aethylsulfuret am besten durch Zersetzung einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfuret mittelst Chloräthyl: $KS + (C_4H_5)Cl = KCl + (C_4H_5)S$. Eine weingeistige Kalilösung wird in zwei Theile getheilt, die eine etwas kleinere Hälfte mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigt, und dann das so erzeugte Kaliumsulfhydrat mit der anderen grösseren Hälfte der Kaliflüssigkeit gemischt, wodurch einfach Schwefelkalium entsteht. Diese Auflösung, welche etwas freies Kali, aber kein Kaliumsulfhydrat enthalten darf, wird in einer tubulirten Retorte mit reinem Aethylchlorürgas gesättigt, anfangs in der Kälte, hernach unter Erwärmen, worauf sich sogleich Chlorkalium abscheidet. Wenn man alsdann, während Aethylchlorürgas ununterbrochen hindurchstreicht, bis zum Sieden erhitzt, so geht Aethylsulfuret mit Alkohol in die Vorlage über. Nach Zusatz von Wasser zum Destillat scheidet sich ersteres ab; durch wiederholtes Schütteln mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium gereinigt, besitzt es die obigen Eigenschaften.

Das Aethylsulfuret bildet sich ebenfalls durch Destillation äquivalenter Mengen von ätherschwefelsaurem Kali und Schwefelkalium, sowie beim Auflösen von Schwefeleisen in einer Mischung von concentrirter Salzsäure und absolutem Alkohol.

Es ist bemerkenswerth, dass das Aethylsulfuret von kochender wässeriger Kalilauge eben so wenig wie das Aethylchlorür verändert wird.

Erst wenn man es über Kalihydrat destillirt, findet theilweise Zersetzung Statt in Schwefelkalium und Alkohol. — Von Salpetersäure wird es leicht oxydirt, und unter Entwickelung von salpetriger Säure und Kohlensäure zum Theil in Aethyldithionsäure verwandelt.— Chlorgas wirkt sehr energisch darauf ein. Es entflammt, wenn man es in eine mit Chlor gefüllte Flasche tropft. Leitet man dagegen trocknes Chlor in einen Schwefeläthyl enthaltenden Ballon, und setzt denselben dem schwachen Tageslichte aus, so sieht man jenes bald verschwinden und chlorwasserstoffsaures Gas an seine Stelle treten. Durch öfter wiederholte Füllung des Ballons mit Chlorgas und darauf folgende Einwirkung von immer intensiverem Lichte, zuletzt durch starkes Sonnenlicht, geht das Aethylsulfuret in eine gelbe ölartige Flüssigkeit über von unerträglich stinkendem Geruch, die ihrer empirischen Zusammensetzung ($C_4HCl_4S$) und Entstehungsweise nach als Aethylsulfuret betrachtet werden könnte, worin 4 At. Wasserstoff durch 4 At. Chlor substituirt sind. So wenig auch das chemische Verhalten dieses Körpers bekannt ist, so lässt sich doch mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass derselbe nicht mehr die Constitution des Schwefeläthyls besitzt, sondern der Acetylreihe angehört. Er soll deshalb auch später erst unter den Acetylverbindungen als Dichloracetyldichlorosulfid ausführlicher beschrieben werden.

## Aethyldisulfuret.

Zweifach Schwefeläthyl, Thialöl (Zeise). Von Zeise entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)S_2$. Es ist eine farblose, ölartige, mit Alkohol und Aether mischbare, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von widrigem, knoblauchartigem Geruch und scharfem, hintennach süsslichem Geschmack. Es besitzt ein dem Wasser nahe gleiches specifisches Gewicht, siedet bei 151° C., ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme unter Ausgabe schwefligsaurer Dämpfe. Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 4,27 (Cahours).

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Aethyl . . . . . | 2,00 |
| $^1/_3$ Vol. Schwefeldampf . | 2,21 |
| 1 Vol. Aethyldisulfuret . | 4,21. |

Es entsteht durch Destillation concentrirter wässeriger Lösungen von ätherschwefelsaurem Kali und zweifach oder mehrfach Schwefelkalium. Bei Anwendung von zweifach oder fünffach Schwefelkalium wird Schwefel abgeschieden, ausserdem aber noch eine geringe Menge Aethyltrisulfuret gebildet, von dem das flüchtigere Aethyldisulfuret durch fractionirte Destillation befreit werden kann. Man destillirt am besten aus einer tubulirten Retorte 2 Theile ätherschwefelsaures Kali mit 1 Thl. zweifach Schwefelkalium (oder gleiche Theile ätherschwefelsaures Kali und gewöhnliche Schwefelleber) und 5 Thln. Wasser, giesst, wenn der Rück-

stand anfängt dick zu werden, neues Wasser hinzu und wiederholt dies, so lange mit dem überdestillirenden Wasser noch Oeltropfen übergehen. Das unreine ölartige, gelb gefärbte Destillat wird mehrere Male mit grösseren Mengen frischen Wassers geschüttelt, darauf über Chlorcalcium getrocknet, und für sich destillirt, bis der Siedepunkt von 151°C. auf circa 190°C. gestiegen ist. Das Uebergegangene wird abermals der fractionirten Destillation unterworfen, und dies so oft wiederholt, bis man zuletzt ein constant bei 151° C. siedendes Product erhält.

Das Aethyldisulfuret hält sich an der Luft unverändert und wird selbst durch Kochen mit Kalilauge nur langsam zersetzt. Auch Salzsäure und kalte Schwefelsäure sind ohne Einwirkung darauf. Von heisser Schwefelsäure wird es unter Ausgabe von schwefliger Säure zerstört. Mit concentrirter Salpetersäure erhitzt, liefert es unter Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen eine farblose Flüssigkeit, wahrscheinlich die Verbindung $(C_4 H_5) S_2 O_2$ nebst Schwefelsäure und Aethyldithionsäure. — Chlor zersetzt es leicht, besonders unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes; mit Brom erzeugt es eine in Wasser lösliche Verbindung, welche bei der Destillation, ausser Bromwasserstoffsäure, eine gewürzhaft riechende Flüssigkeit giebt.

Mit Quecksilberoxyd verbindet sich das Aethyldisulfuret zu einer gelben Masse; seine alkoholische Lösung erzeugt mit Quecksilberchlorid einen weissen, mit essigsaurem Bleioxyd einen flockigen gelben Niederschlag.

Das Aethyldisulfuret ist eine jener merkwürdigen Substanzen, welche, ähnlich den aus Aethyl und Metallen zusammengesetzten organischen Verbindungen, die Rolle eines Radicals spielt. Seine Eigenschaften als Radical sind zwar in seinem chemischen Verhalten nicht so deutlich ausgesprochen wie beim Selenäthyl; doch mag dies hauptsächlich wohl darin seinen Grund haben, dass dieser Körper von diesem Gesichtspunkte aus noch nicht gehörig studirt worden ist.

Zu den bis jetzt bekannten Verbindungen, in denen das zweifach Schwefeläthyl als Radical auftritt, gehört die Aethyldithionsäure genannte Säure: $HO . (C_4 H_5)^\frown S_2 O_5$, und die neben jener bei der Oxydation des Aethylsulfhydrats entstehende niedere Sauerstoffverbindung: $(C_4 H_5)^\frown S_2 O_2$. Vielleicht wird später auch noch das Aethyltrisulfuret als eine Schwefelverbindung des Radicals $(C_4 H_5)^\frown S_2$, nämlich als $(C_4 H_5)^\frown S_2, S$ erkannt.

## Aethyltrisulfuret.

Dreifach Schwefeläthyl. — Zusammensetzung: $(C_4 H_5) S_3$. Bildet sich neben dem Aethyldisulfuret (s. o.) bei dessen Bereitung aus dreifach oder fünffach Schwefelkalium und ätherschwefelsaurem Kali. Es ist weniger flüchtig als das Aethyldisulfuret, doch hat sein Siedepunkt nicht bestimmt werden können, da es bei der Destillation eine Zersetzung erleidet. Nur mit Wasser lässt es sich unverändert überdestilliren, als gelb-

liches ölartiges Liquidum von widrig knoblauchartigem Geruch. Es ist schwerer als Wasser, und unterscheidet sich schon hierdurch wesentlich vom zweifach Schwefeläthyl. Mit Kalilauge und Luft in Berührung soll es Alkohol und unterschwefligsaures Kali erzeugen.

Ob die nach dem Vermischen alkoholischer Lösungen von oxalsaurem Aethyloxyd und fünffach Schwefelkalium auf Zusatz von Wasser niederfallende weisse, schmelzbare, süssschmeckende Substanz fünffach Schwefeläthyl ist, bedarf einer weiteren Prüfung.

## Verbindungen des einfach Schwefeläthyls.

Das Aethylsulfuret vereinigt sich direct mit Chlormetallen zu Doppelverbindungen, von denen bis jetzt zwei bekannt sind, nämlich das Schwefeläthyl-Quecksilberchlorid und -Platinchlorid.

Schwefeläthyl-Quecksilberchlorid, $(C_4H_5)\,S\,.\,HgCl$, entsteht, wenn man eine wässerige Lösung von Quecksilberchlorid tropfenweise mit Schwefeläthyl oder mit einer alkoholischen Lösung desselben versetzt, ohne jedoch von letzterem einen Ueberschuss zu nehmen. Die Doppelverbindung scheidet sich beim Umschütteln in feinen dicht verwebten Nadeln ab. Bei Anwendung von überschüssigem Schwefeläthyl erhält man eine zähe weisse Masse, die indess in Berührung mit neuer Quecksilberchloridlösung sich ebenfalls in Nadeln verwandelt. Wird die Krystallmasse, nachdem man sie auf dem Filter mit kaltem Wasser und Alkohol ausgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet hat, in siedendem Alkohol gelöst, so scheidet sich die reine Verbindung beim Erkalten in schönen, langen, feinen Krystallnadeln ab, die vollkommen farblos sind, das Licht stark brechen und einen sehr unangenehmen Geruch besitzen. Durch langsames Verdunsten ihrer Auflösung in Aether oder Holzgeist erhält man schiefe rhombische Prismen. Sie sind schwerer als Wasser, schmelzen bei 90° C. zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt. An der Luft werden die Krystalle nach und nach undurchsichtig, während Schwefeläthyl daraus abdunstet. Durch gelindes Erhitzen zersetzen sie sich in Quecksilber und dichte, übel riechende, mit grüner Flamme brennbare, weisse Dämpfe, mit Zurücklassung eines kohligen Rückstandes.

Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen jener Substanz Schwefelquecksilber. Schwefelwasserstoffgas, über die trockne Verbindung geleitet, zerlegt dieselbe, wobei Chlorwasserstoff und Schwefeläthyl übergehen. Salpetersäure zerstört sie schon in der Kälte unter Entwickelung röthlicher Dämpfe. Der Rückstand enthält jedoch keine Schwefelsäure, sondern wahrscheinlich Aethyldithionsäure. Siedende Schwefelsäure zersetzt und schwärzt sie. Kali und Kalk färben die Krystalle gelb; Ammoniak erzeugt in der ätherischen Lösung denselben weissen Niederschlag, der aus Quecksilberchloridlösung durch Ammoniak entsteht.

Schwefeläthyl-Platinchlorid: $2\,(C_4H_5S)\,.\,PtCl_2$. Die Bildungs-

weise und Eigenschaften dieser Verbindung sind der vorigen sehr ähnlich. Sie schmilzt bei 108° C., brennt beim Erhitzen an der Luft mit grüner, stark russender Flamme und hinterlässt dabei metallisches Platin.

Das einfach Schwefeläthyl geht ebenfalls mit Schwefelmetallen Verbindungen ein und erzeugt damit Sulfosalze, in denen jenes die Rolle einer schwachen Säure zu spielen scheint. Ausserdem vermag es sich auch mit stärkeren Sulfosäuren, und sogar mit Sauerstoffsäuren zu zusammengesetzten Aetherarten zu vereinigen, in denen es sich wie eine schwache Sulfobasis verhält. Keine dieser Verbindungen ist bis jetzt direct aus dem Schwefeläthyl hervorgebracht worden. Diejenigen Sulfosalze, worin das Schwefeläthyl als Säure auftritt, können als Aethylsulfidsalze bezeichnet werden. Zu diesen ist auch das Aethylsufhydrat zu rechnen, woraus durch doppelte Zersetzung alle übrigen Aethylsulfidsalze dargestellt werden.

## Aethylsulfhydrat.

Syn.: Aethylsulfid-Wasserstoff, Mercaptan, Schwefelalkohol. Von Zeise 1833 entdeckt. Der Name Mercaptan, den diese Verbindung gewöhnlich führt, ist aus „*Mercurio aptum*“ gebildet, da dieselbe sich durch grosse Affinität zum Quecksilber auszeichnet.

Zusammensetzung: $HS . C_4H_5S$. — Es ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von höchst penetrantem, widrigem lauchartigen Geruch und Geschmack, in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, von 0,835 specif. Gewicht bei 21° C. Es siedet bei 36,2° C., wird bei — 22° noch nicht fest. Ein Tropfen davon, der an einem Glasstabe hängt und einem starken Luftstrome ausgesetzt wird, erstarrt in Folge der durch seine Verdunstung erzeugten Kälte zu einer blättrigen weichen Masse, die sehr schnell wieder schmilzt. Es ist äusserst leicht entzündlich, und brennt mit blauer Flamme. Das specif. Gewicht seines Gases beträgt 2,1 (Bunsen).

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Schwefeläthyl . . . | 1,555 |
| $^1/_2$ Vol. Schwefelwasserstoff . | 0,587 |
| 1 Vol. Aethylsulfhydrat . . | 2,142. |

Seine Bildung ist der des einfach Schwefeläthyls gleich (s. S. 195). Man erhält es durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat mit Aethylchlorürgas und Destillation dieser Flüssigkeit unter beständigem Zuleiten von letzterem Gas: $KS . HS + (C_4H_5) Cl = HS . C_4H_5S + KCl$. Es entsteht ferner durch Destillation wässeriger Lösungen von ätherschwefelsaurem Kali und Kaliumsulfhydrat: $(KO . SO_3 + C_4H_5O . SO_3) + KS . HS = (HS . C_4H_5S) + 2(KO . SO_3)$.

Wöhler empfiehlt zur Darstellung des Aethylsulfhydrats eine Mischung von 2 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Alkohol mit kohlensaurem

Kali zu neutralisiren, dann noch eben so viel Aetzkali darin aufzulösen, als von dem letzteren Salze verbraucht ist, und die vom auskrystallisirten schwefelsauren Kali abfiltrirte Lösung von ätherschwefelsaurem Kali und Kalihydrat mit Schwefelwasserstoff zu sättigen und zu destilliren. — Die zweckmässigste Bereitungsmethode, nach Liebig, ist folgende: Wässerige Kalilauge von 1,3 specif. Gewicht wird mit Schwefelwasserstoff übersättigt, darauf mit einem gleichen Volumen einer Lösung von ätherschwefelsaurem Kalk von demselben specifischen Gewichte vermischt und in einer Retorte gelinde erwärmt.

Das sehr flüchtige überdestillirende Aethylsulfhydrat muss durch einen mit Eiswasser gefüllten Kühlapparat gut abgekühlt und in einem mit Kältemischung umgebenen Gefäss aufgefangen werden. Es enthält noch zweifach Schwefeläthyl und auch noch Alkohol beigemengt. Um es davon zu befreien, schüttelt man es mit kaltem Wasser, trocknet darauf über Chlorcalcium und destillirt. Das zuerst Uebergehende ist fast ganz reines Aethylsulfhydrat und enthält nur noch etwas Schwefelwasserstoff aufgelöst, von dem man es am besten durch Rectification über Aethylsulfid-Quecksilber (vergl. S. 203) befreit.

Das Aethylsulfhydrat löst Schwefel und Phosphor zwar langsam, aber doch ziemlich reichlich auf, ebenfalls Jod, und bildet mit letzterem eine braunrothe Flüssigkeit, welche durch Schütteln mit Wasser entfärbt wird, indem dabei Jodwasserstoffsäure und zweifach Schwefeläthyl entstehen. — Es absorbirt viel Stickoxydgas und färbt sich damit dunkelblutroth. An der Luft, besonders im Sonnenlichte, dunstet das aufgelöste Gas in Form von rothen salpetrigsauren Dämpfen wieder daraus ab. — Von mässig concentrirter Salpetersäure wird es beim Erwärmen in ein scharfes sauerstoffhaltiges Oel verwandelt, von der Zusammensetzung: $(C_4H_5)\,S_2O_2$, welches durch weiter fortgesetzte Einwirkung der Salpetersäure in Aethyldithionsäure übergeht. — Mit Kalium vereinigt es sich unter lebhafter Wasserstoffgasentbindung zu Aethylsulfid-Kalium. Wässerige und alkoholische Kalilösung ist ohne Einwirkung darauf. Festes Kalihydrat erweicht darin, nach Zusatz von Wasser scheidet sich das Aethylsulfhydrat wieder unverändert ab.

In seinem Verhalten gegen Metalloxyde und Metalloxydsalze zeigt das Aethylsulfhydrat eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Schwefelwasserstoff. Wie dieses fällt es einige der schweren Metalloxyde aus schwach sauren Lösungen, z. B. Quecksilberchlorid, unter gleichzeitiger Bildung von Salzsäure als Aethylsulfid-Metalle; andere, wie Kupfer- und Bleioxyd, aus ihren essigsauren Verbindungen. Auf diejenigen Metalle, deren neutrale Salzlösungen nicht durch Schwefelwasserstoff, aber durch ein auflösliches Schwefelmetall gefällt werden, scheint auch das Aethylsulfhydrat ohne Einwirkung zu sein. Diese werden aber von Aethylsulfid-Kalium gefällt. Jene Aethylsulfid-Schwefelmetalle lassen sich auch direct durch Einwirkung von Aethylsulfhydrat auf die Metalloxyde selbst erhalten. Besonders ausgezeichnet ist die Verwandtschaft des Aethyl-

sulfhydrats zum Gold und Quecksilber, mit deren Oxyden es sich selbst in sehr verdünnter weingeistiger Lösung unter starker Wärmeentwickelung verbindet.

Demnach könnte man das Aethylsulfhydrat als eine dem Schwefelwasserstoff correspondirende Wasserstoffverbindung des zusammengesetzten Radicals $C_4H_5S_2$ betrachten, welches sich wie der Schwefel des Schwefelwasserstoffs vom Wasserstoff auf andere Metalle übertragen lässt, eine Ansicht, die auch von Zeise, dem Entdecker jener Verbindungen, ursprünglich aufgestellt worden ist. Mit dieser Vorstellung bleibt jedoch der Umstand schwer zu vereinigen, dass das Aethylsulfhydrat sich nicht mit den Alkalien vereinigt, wie man erwarten sollte, wenn dasselbe eine Wasserstoffsäure wäre. Wenn man ferner in Betracht zieht, dass diese Verbindung aus Kaliumsulfhydrat, und durch Uebertragung von $S.HS$ auf Aethyl entsteht, so erhält die zuerst von Liebig ausgesprochene, und seitdem fast allgemein adoptirte Ansicht die grösste Wahrscheinlichkeit, dass das Aethylsulfhydrat dem Aethyloxydhydrat analog zusammengesetzt sei, wie in seinem Namen ausgesprochen ist. Auch offenbart sich in seinem oben besprochenen Verhalten gegen Kalium und Kalihydrat eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit mit dem Alkohol, in so fern beide Kalium unter Wasserstoffentwickelung auflösen und damit die correspondirenden Verbindungen $KO.C_4H_5O$ und $KS.C_4H_5S$ liefern, wohingegen, wie vom Aethylsulfhydrat nachgewiesen und vom Aethyloxydhydrat sehr wahrscheinlich ist, beide mit Kalihydrat jene Körper nicht zu erzeugen vermögen.

## Aethylsulfid-Metalle.

Mercaptide, Mercaptum-Metalle, werden die salzartigen Verbindungen des Aethylsulfids mit Schwefelmetallen genannt, in denen das Aethylsulfid sich wie eine schwache Sulfosäure verhält. Man erhält sie meist direct aus dem Aethylsulfhydrat, die der Alkalimetalle durch unmittelbare Einwirkung derselben auf jenes, die der schweren Metalle durch Fällung ihrer löslichen neutralen Salze mittelst Aethylsulfid-Kalium oder Aethylsulfhydrat, oder aus letzteren durch Behandlung mit den Oxyden selbst. Erstere sind im Wasser und Alkohol löslich und wenig beständig, letztere meist unlösliche, helle oder hellgelb gefärbte Verbindungen.

Aethylsulfid-Kalium, $KS.C_4H_5S$, entsteht durch Auflösen von Kalium in Aethylsulfhydrat unter Wasserstoffentbindung: $HS.C_4H_5S + K = KS.C_4H_5S + H$, und bleibt, nachdem das überschüssige Aethylsulfhydrat verdampft ist, als weisse körnige Masse zurück, welche sich ohne Zersetzung bis 100°C. erhitzen lässt, in höherer Temperatur schmilzt, und sich dann zersetzt. Es ist im Wasser leicht, im Alkohol weniger leicht löslich. Beide Lösungen reagiren alkalisch und fällen Bleisalze gelb. Die alkoholische Lösung kann ohne Zersetzung zum Sieden er-

hitzt werden, die wässerige Lösung ist weniger beständig; denn nachdem sie gekocht ist, fällt sie Bleisalze weiss. Beide verändern sich rasch an der Luft, indem kohlensaures Kali entsteht. Verdünnte Säuren zersetzen die Verbindung unter Aufbrausen, jedoch ohne dass sich hierbei Aethylsulfhydrat bildet. Durch Einleiten von Kohlensäure in die alkoholische Lösung von Aethylsulfid-Kalium entsteht die Verbindung $KS . CO_2 + C_4H_5S . CO_2$, d. i. ätherkohlensaures Kali, worin der Sauerstoff der Basen durch Schwefel ersetzt ist.

Aethylsulfid-Natrium, $NaS . C_4H_5S$, wird auf gleiche Weise wie die Kaliumverbindung erhalten, und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie dieses.

Aethylsulfid-Blei, $PbS . C_4H_5S$, fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Aethylsulfhydrat und essigsaurem Bleioxyd als ein gelber krystallinischer Körper nieder, der sich in überschüssigem essigsauren Bleioxyd wieder auflöst. Er schmilzt schon bei gelinder Wärme unter Schwärzung. Kalilauge verändert ihn nicht.

Aethylsulfid-Kupfer, $CuS . C_4H_5S$, ist ein weisses, schwach gelblich gefärbtes Pulver, unlöslich in Wasser und nur wenig auflöslich in Alkohol, welches beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Aethylsulfhydrat und essigsaurem Kupferoxyd gallertartig niederfällt. Es bildet sich ebenfalls durch Fällung wässeriger Lösungen von Aethylsulfid-Kalium und schwefelsaurem Kupferoxyd; am leichtesten, wenn man fein geriebenes Kupferoxyd mit Aethylsulfhydrat übergiesst, worin jenes sich nach einiger Zeit in eine weisse voluminöse Salzmasse verwandelt, oder wenn man über heisses Kupferoxyd gasförmiges Aethylsulfhydrat leitet. Das Aethylsulfid-Kupfer verträgt ziemlich starke Hitze, brennt im Kerzenlichte mit blaugrauer Flamme und wird von Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst. Es wird nicht von heisser Kalilauge zersetzt.

Aethylsulfid-Quecksilber, $HgS . C_4H_5S$. Man erhält diese Verbindung leicht als weisse krystallinische Salzmasse, wenn man in Aethylsulfhydrat Quecksilberoxyd in kleinen Portionen einträgt. Die Reaction ist von einer sehr starken Wärmeentwickelung begleitet, weshalb das Gefäss durch Eiswasser gut abgekühlt werden muss. Durch Erwärmen vom überschüssigen Aethylsulfhydrat und dem gebildeten Wasser befreit, kann man sie durch Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Alkohol leicht rein erhalten. Sie entsteht ebenfalls durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Aethylsulfhydrat mit Sublimatlösung. Sie ist im Wasser und in kaltem Alkohol unlöslich, in siedendem Alkohol löslich, von dem sie 12 bis 15 Theile zur Auflösung bedarf, und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, durchscheinenden seideglänzenden Blättchen, die nach dem Trocknen starken Silberglanz besitzen. Sie ist luft- und lichtbeständig, schmilzt bei circa 86° C. zu einem ölartigen schweren Liquidum, welches beim Erkalten zu einer farblosen, fettig anzufühlenden krystallinischen Masse erstarrt. Sie ist selbst im geschmolzenen Zustande beinahe geruchlos, verbreitet aber beim Reiben einen schwachen widrigen

Geruch. Ueber 125° C. erhitzt, zersetzt sie sich unter Entbindung eines die Augen stark angreifenden Dampfes und giebt bei 130° C. ein schweres schwefelhaltiges Oel aus. — Wässerige Kalilauge verändert das Aethylsulfid-Quecksilber auch beim Kochen nicht; einfach Schwefelkalium, in Wasser gelöst, erzeugt damit bei gelindem Erwärmen Schwefelquecksilber, aber die farblose alkalische Lösung enthält noch Aethylsulfid-Quecksilber, vielleicht mit dem gebildeten Aethylsulfid-Kalium zu einem Doppelsalz vereinigt. Auch Schwefelwasserstoff zerlegt es sowohl auf nassem wie auf trocknem Wege vollständig in Aethylsulfhydrat und Schwefelquecksilber. — Von verdünnter Salzsäure wird es in der Wärme langsam gelöst; beim Erkalten scheiden sich daraus wieder glänzende Krystalle ab. — Concentrirte Salpetersäure löst es unter Entbindung von salpetrigsauren Dämpfen zu einer rothbraunen, nach dem Erkalten farblosen Flüssigkeit, aus welcher Wasser ein farbloses Oel niederschlägt. — Metallisches Blei scheidet aus geschmolzenem Aethylsulfid-Quecksilber letzteres Metall aus, unter Bildung von Schwefeläthyl, Schwefelblei und Bleiamalgam.

Das Aethylsulfid-Quecksilber vereinigt sich mit Quecksilberchlorid zu einer Doppelverbindung: $HgS . C_4H_5S + HgCl$, welche man durch Fällung einer alkoholischen Lösung von Aethylsulfhydrat mit überschüssigem Quecksilberchlorid erhält. Der anfangs voluminöse Niederschlag verwandelt sich, wenn er einige Zeit mit der Mutterlauge in Berührung bleibt, in krystallinische Blättchen von obiger Zusammensetzung. Diese Verbindung ist in Wasser, Alkohol und Aether schwer löslich, wird von Salpetersäure wenig angegriffen, von Kali nur partiell unter Ausscheidung von Quecksilberoxyd verändert, von Schwefelammonium zersetzt, indem sich Schwefelquecksilber ausscheidet. Sie verträgt eine Temperatur von 160° C., ohne zerlegt zu werden.

Aethylsulfid-Gold, $AuS . C_4H_5S$. Beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Aethylsulfhydrat (1 Thl. in 70 Thln. Alkohol) und Goldchlorid (1 Thl. in 20 Thln. Alkohol) mit der Vorsicht, dass ersteres im Ueberfluss bleibt, fällt jene Verbindung als weisse, dicke breiige Masse nieder, die durch Waschen zuerst mit kaltem, hernach mit kochendem Alkohol gereinigt wird. 1 At. Goldchlorid zerlegt sich hierbei mit 1 At. Aethylsulfhydrat in 1 At. Aethylsulfid-Gold und 2 At. Chlor, welche mit einem anderen Antheile freien Aethylsulfhydrats sich verbinden. Auch festes Goldchlorid liefert mit Aethylsulfhydrat diese Verbindung unter Entbindung von salzsauren Dämpfen; ebenfalls Goldoxyd, welches sich mit einer alkoholischen Lösung von Aethylsulfhydrat unter starker Wärmeentwickelung in Aethylsulfid-Gold verwandelt. — Dasselbe ist in Wasser und Alkohol unlöslich und bleibt noch bei 190° C. unverändert. Stärker erhitzt, zerlegt es sich in Gold und ein flüchtiges, wie Aethylsulfhydrat riechendes Oel von ohngefähr 1,0 specif. Gewicht, welches überdestillirt. Kali, Salzsäure und Schwefel-

säure verändern das Goldsalz nicht, Salpetersäure zerlegt es unter lebhafter Gasentwickelung.

Aethylsulfid-Silber, $AgS . C_4H_5S$, ist eine weisse unlösliche Substanz, die sich durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Aethylsulfhydrat auf frisch gefälltes flockiges Chlorsilber bildet. Der weisse Niederschlag, welcher beim Vermischen wässeriger Lösungen von Aethylsulfhydrat und salpetersaurem Silberoxyd entsteht, enthält noch salpetersaures Salz beigemengt.

Aethylsulfid-Platin, $PtS . C_4H_5S$, ist ein gelbes lockeres Pulver, welches sehr starke Hitze verträgt, ohne sich zu schwärzen; es fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen von Platinchlorid und überschüssigem Aethylsulfhydrat nieder.

## Kohlensulfid-Aethyl.

Syn.: Aethylsulfocarbonat, von Schweitzer 1844 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_5S . CS_2$. — Diese Aetherart, welche dem kohlensauren Aethyloxyd ($C_4H_5O . CO_2$) in ihrer Zusammensetzung entspricht, ist ein gelbes ölartiges, in Wasser untersinkendes, darin unlösliches Liquidum von süssem knoblauchartigen Geruch und angenehm süsslichem, anisartigem Geschmack. Sie siedet zwischen 237$^0$ und 240$^0$C. (Debus), und lässt sich unverändert überdestilliren. Beim Entzünden brennt sie mit blauer Flamme.

Das Kohlensulfid-Aethyl entsteht nicht durch directe Vereinigung des Schwefeläthyls mit Schwefelkohlenstoff; es lässt sich aber leicht durch Einwirkung von Aethylchlorür auf Kohlensulfid-Kalium erhalten ($KS . CS_2 + C_4H_5Cl = C_4H_5S . CS_2 + KCl$), wenn man eine alkoholische Lösung von Kohlensulfid-Kalium, [die durch Vermischen von einfach Schwefelkalium (in Alkohol) mit Kohlensulfid entsteht], mit Aethylchlorürgas sättigt, darauf einige Tage sich überlässt, und, nachdem sich Krystalle von Chlorkalium abgesetzt haben, aufs Neue Aethylchlorür einleitet, wiederum die Krystallisation von Chlorkalium abwartet und dies noch einige Male wiederholt, bis alles Kohlensulfid-Kalium zerstört ist. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann das Kohlensulfid-Aethyl in ölartigen Tropfen ab, meistens noch durch freies Kohlensulfid verunreinigt, welches sich aber durch Schütteln mit einer kalten wässerigen Lösung von Schwefelkalium oder Kali entfernen lässt. Bei darauf folgender fractionirter Destillation dieses Products geht dann jene Verbindung zwischen 237$^0$ und 240$^0$C. rein über. Da die Angabe von Schweitzer, dass das Kohlensulfid-Aethyl bei 160$^0$C. siede, und sich nicht ohne Zersetzung destilliren lasse, nach Debus Erfahrungen unrichtig ist, so wird man jene Beimengung von Schwefelkohlenstoff wohl am besten bloss durch fractionirte Destillation entfernen können.

Das chemische Verhalten des Kohlensulfid-Aethyls ist wenig studirt.

Mit einer warmen alkoholischen Lösung von Schwefelkalium zerlegt es sich leicht in Kohlensulfid-Kalium und einfach Schwefeläthyl.

## Aethylsulfokohlensäure.

Gleichwie das kohlensaure Aethyloxyd in Doppelverbindung mit kohlensaurem Kali das ätherkohlensaure Kali bildet, so ist auch das dem ersteren entsprechende Kohlensulfid-Aethyl fähig, mit anderen Kohlensulfid-Salzen Doppelverbindungen einzugehen, die sich als ätherkohlensaure-Salze betrachten lassen, in denen aller Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist:

$$\underbrace{C_4H_5O\,.\,CO_2}_{\text{kohlensaures Aethyloxyd}} \qquad \underbrace{C_4H_5S\,.\,CS_2}_{\text{Kohlensulfid-Aethyl}}$$

$$\underbrace{KO\,.\,CO_2 + C_4H_5O\,.\,CO_2}_{\text{ätherkohlensaures Kali}} \qquad \underbrace{KS.CS_2 + C_4H_5S.CS_2}_{\text{äthylsulfokohlensaures Schwefelkalium.}}$$

Die Aethylsulfokohlensäure, $HS.CS_2 + C_4H_5S.CS_2$, ist im freien Zustande eben so wenig bekannt, wie die Aethyloxydkohlensäure. Wenn man Aethylsulfid-Kalium mit Kohlensulfid übergiesst, so vereinigen sich beide unter Wärmeentbindung zu einem weissen, in Wasser und Alkohol löslichen Salze, dem äthylsulfokohlensauren Schwefelkalium, $KS\,.\,CS_2 + C_4H_5S\,.\,CS_2$ (Chancel). Dasselbe fällt die Silber-, Quecksilber- und Bleisalze gelb, die Kupfersalze carmoisinroth. Doch verändern sich diese Niederschläge sehr bald, unter Bildung von schwarzen Schwefelmetallen. Höchst bemerkenswerth ist die von Chancel beobachtete Zersetzung, welche das Kalisalz durch Erhitzen erleidet. Bei 100° C. nämlich zerfällt es in fünffach Schwefelkalium und ein Oel, welches in seinen Eigenschaften mit dem Schwefelallyl (Knoblauchöl) übereinstimmt:

$$\underbrace{KS\,.\,CS_2 + C_4H_5S\,.\,CS_2}_{\text{äthylsulfokohlensaures Schwefelkalium}} = 2\,KS_5 + 2\,\underbrace{(C_6H_5S)}_{\text{Schwefelallyl.}}$$

Ob dasselbe mit dem Knoblauchöl wirklich identisch ist, bedarf noch einer weiteren Prüfung.

Zwischen dem kohlensauren Aethyloxyd und dem Kohlensulfid-Aethyl einerseits, der Aetherkohlensäure und der Aethylsulfokohlensäure andererseits liegen noch mehrere intermediäre Aetherarten und Aethersäuren, welche sich von dem kohlensauren Aethyloxyd und der Aetherkohlensäure hauptsächlich dadurch unterscheiden, dass sie Schwefel an der Stelle einzelner Sauerstoffatome enthalten. Es sind dies folgende Verbindungen:

Kohlensulfid-Aethyloxyd . . . . $C_4H_5O . CS_2$,
Kohlensaures Schwefeläthyl . . . $C_4H_5S . CO_2$,
Aethersulfokohlensäure . . . . . $HO . CS_2 + C_4H_5O . CS_2$,
Schwefeläthylkohlensäure . . . . $HS . CO_2 + C_4H_5S . CO_2$.

Zu den obigen steht ferner in allernächster Beziehung das

Sulfocarbaminsaure Aethyloxyd: $C_4H_5O . \left\{\begin{matrix} CO,H_2N \\ CS_2 \end{matrix}\right.$

welches, wie schon der Name ausdrückt, dem carbaminsauren Aethyloxyd analog ist, und sich von diesem dadurch unterscheidet, dass es $CS_2$ statt $CO_2$ enthält.

Ferner reihen sich an jene Aetherarten das

Aethyldioxysulfocarbonat . . . . $C_4H_5O . C_2(S_4O)$,
Aethyldithiocarbonat . . . . . $C_4H_5O . C_2(S_2O_3)$,
Oxysulfocyansaures Aethyloxyd . . $C_4H_5O . C_2N(OS)$.

Von obigen Verbindungen soll hier zuerst die Aethersulfokohlensäure beschrieben werden, da aus dieser alle übrigen hervorgehen.

## Aethersulfokohlensäure.

Syn.: Xanthogensäure (Zeise), Hydroxanthinsäure, Xanthonsäure, Xanthinsäure, Aethyloxyd-Bisulfocarbonat, saures Aethyl-Oxysulfocarbonat (Berzelius). — Von Zeise 1822 entdeckt.

Zusammensetzung: $HO . CS_2 + C_4H_5O . CS_2$. — Die Aethersulfokohlensäure ist ein farbloses, ölartiges Liquidum von eigenthümlichem, der schwefligen Säure ähnlichem starken Geruch und scharfem, etwas saurem, hernach bitterem adstringirenden Geschmack. Sie ist schwerer als Wasser und darin unlöslich, röthet Lackmus und bleicht es hernach, ist leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme unter Ausgabe von schwefliger Säure. Sie treibt die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus und erzeugt mit Kupferoxyd eine gelbe, unlösliche, sehr beständige Verbindung, der sie den Namen Xanthogensäure (von ξανθός, gelb) verdankt.

Aethersulfokohlensäure wird in Verbindung mit Kali erhalten, wenn man eine alkoholische Kalilösung mit Schwefelkohlenstoff versetzt, worauf sich das Kalisalz sogleich krystallinisch abscheidet. Um daraus die freie Säure darzustellen, übergiesst man jenes Salz in einem hohen cylindrischen Gefässe, welches von aussen auf 0° abgekühlt ist, mit einem erkalteten Gemisch von 1 Thl. Schwefelsäure (oder Salzsäure) und 5 Thln. Wasser, und mengt beide mittelst Schütteln durch einander. Es bildet sich dann alsbald eine milchige Flüssigkeit, die man behutsam mit einem gleichen Volumen kalten Wassers mischt, ohne sie stark zu bewegen, worauf sich die Aethersulfokohlensäure in ölartigen Tropfen auf dem Boden des Gefässes ansammelt. Sobald sich die Flüssigkeit völ-

lig geklärt hat, wird sie noch mit viel Wasser verdünnt, darauf das abgeschiedene Oel mit einer Pipette herausgenommen und wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen, welches, da es mit der Zeit zersetzend einwirkt, jedesmal möglichst rasch wieder abgegossen werden muss. Die ölartige Aethersulfokohlensäure wird zuletzt über Chlorcalcium getrocknet, und lässt sich dann in einem gut verschlossenen Gefässe an einem kühlen Orte unverändert aufbewahren.

Durch gelindes Erwärmen erleidet sie sowohl im trocknen wie im feuchten Zustande leicht eine Zersetzung in Schwefelkohlenstoff und Alkohol: $HO . CS_2 + C_4H_5O . CS_2 = 2 CS_2 + C_4H_5O . HO$; schon bei $24^0$ C. fängt sie an trübe zu werden, und geräth dann von selbst ins Kochen, indem Schwefelkohlenstoff entweicht. An der Luft und auch unter Wasser überzieht sie sich mit einer weissen Kruste in Folge einer allmäligen Zersetzung, die besonders rasch erfolgt, wenn man sie mit lufthaltigem Wasser schüttelt; weshalb es nicht gelingt, die Säure aus einer Lösung ihres Kalisalzes mit verdünnten Säuren abzuscheiden, und weshalb man auch nur wenig davon erhält, wenn man die beim Ueberschütten des festen Salzes mit verdünnter Säure sich bildende milchige Flüssigkeit auf einmal mit einer grossen Menge Wasser versetzt.

Die äthersulfokohlensauren Salze können durch Sättigen der freien Säure mit den Metalloxyden, wie durch doppelte Zersetzung des Kalisalzes hervorgebracht werden. Die der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser und Alkohol löslich und besitzen einen kühlenden pikanten Geschmack mit einem Nachgeschmack von Hepar; die der Oxyde der schweren Metalle sind fast sämmtlich unlöslich. Alle werden durch trockne Destillation zersetzt, und liefern, ausser zurückbleibendem Schwefelmetall und Kohle, Gemenge verschiedener flüchtiger Producte, unter denen sich Aethylsulfhydrat, Schwefeläthyl, Schwefelkohlenstoff u. a. finden.

Ueber die rationelle Zusammensetzung der Aethersulfokohlensäure und ihrer Salze sind verschiedene Ansichten aufgestellt. Zeise, dem wir die Entdeckung und ausführlichere Beschreibung derselben verdanken, hielt die Säure anfangs für eine Wasserstoffsäure, nachher für eine aus den Elementen von 2 At. Schwefelkohlenstoff und 1 At. Aethyloxyd zusammengesetzte, eigenthümliche Sauerstoffsäure (Xanthogensäure). Allgemeinere Geltung hat seitdem die Ansicht erhalten, dass die Aethersulfokohlensäure eine nach Art der Aetherschwefelsäure zusammengesetzte Verbindung sei, nämlich eine Doppelverbindung von Kohlensulfid-Aethyloxyd mit Kohlensulfidhydrat $= HO . C S_2 + C_4 H_5 O . CS_2$, worin das basische Wasseratom, aber nicht das Aethyloxyd durch andere Basen ersetzt werden kann. Gegen diese Vorstellung ist von Berzelius eingewandt, dass die Verbindung eines Sulfids mit einer Sauerstoffbase eine ungewöhnliche sei. Wie das Arsensulfid bei seiner Auflösung in Kalilauge sich mit dem Kaliumoxyd nicht unmittelbar zu Arsensulfid-Kali vereinige, sondern damit ein Gemenge von arsenigsaurem Kali und Arsensulfid-Kalium erzeuge, so müsse

consequenter Weise durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf eine weingeistige Lösung von Kalihydrat die Verbindung ($KO.CO_2 + C_4H_5O.CO_2) + 2(KS.CS_2 + C_4H_5S.CS_2$) entstehen und demnach die Zusammensetzung der Aethersulfokohlensäure durch die rationelle Formel: ($HO.CO_2 + C_4H_5O.CO_2) + 2(HS.CS_2 + C_4H_5S.CS_2$) ausgedrückt werden. Berzelius nennt sie daher saures Aethyloxysulfocarbonat, das Kalisalz: Kalium-Aethyloxysulfocarbonat u. s. w.

Wenngleich eine Verbindung von der Zusammensetzung der Aethersulfokohlensäure, wie sie die Formel: $HO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2$ ausdrückt, nicht zu den gewöhnlichen gehört, so gewährt doch diese Auffassung nicht nur der Bildungsweise der Aethersulfokohlensäure, sondern auch ihrer Zersetzungen die einfachste Erklärung, wogegen manche Erscheinungen mit der Berzelius'schen Betrachtungsweise nur schwierig in Einklang zu bringen sind. Die Zerlegung der freien Säure beim Erwärmen in Alkohol und Schwefelkohlenstoff ist damit sogar fast unvereinbar.

Aethersulfokohlensaures Kali, $KO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2$. Man bereitet dieses Salz, welches sich beim Zusammenkommen von Kalihydrat, Alkohol und Schwefelkohlenstoff bildet, nach Sacc am besten auf die Weise, dass man eine Lösung von reinem Kalihydrat in absolutem Alkohol mit einem Ueberschusse von Schwefelkohlenstoff versetzt. Im Augenblicke, wo beide Flüssigkeiten sich mischen, gesteht das Ganze zu einer aus hellgelben, seidigen, dicht verwebten Nadeln bestehenden Salzmasse. Dieselbe wird auf ein Filter gebracht, rasch mit Aether ausgewaschen, dann zwischen Fliesspapier gepresst, und unter einer Glocke über Schwefelsäure getrocknet. Wendet man statt des absoluten Alkohols wasserhaltigen an, so scheidet sich jenes Salz nicht gleich beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten, sondern erst bei Abkühlung der Mischung bis 0° oder nach dem Eindampfen derselben im Wasserbade aus. Bei dem Eindampfen ist aber Sorge zu tragen, dass die Temperatur 50° C. nicht übersteige, weil die Salzlösung bei stärkerer Hitze sich zersetzt, wobei sich Kohlensulfid-Kalium in orangegelben ölartigen Tropfen abscheidet.

Das äthersulfokohlensaure Kali krystallisirt in farblosen seideglänzenden Nadeln, die an feuchter Luft leicht eine gelbliche Färbung annehmen; es besitzt einen eigenthümlichen schwachen Geruch und starken schwefelartigen Geschmack, ist in Wasser leicht, in Alkohol schwieriger löslich, in Aether und Steinöl unlöslich. Es bedarf von absolutem Alkohol 6 Theile zur Lösung und wird hieraus durch Aether wieder gefällt. Seine Lösungen färben die Haut gelb, reagiren neutral, werden aber an der Luft alkalisch und milchig.

Mit etwas weniger Wasser versetzt, als zu seiner Auflösung in der Kälte erforderlich ist, und erhitzt, fängt die Masse schon unter 40° C. an, sich vom Boden aus orangegelb zu färben, und erscheint bei 85° C. überall braungelb vom gebildeten Kohlensulfid-Kalium. Ausser diesem

entstehen dabei Alkohol, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure: $(KO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2) + 2\,HO = KS.CS_2 + C_4H_5O.HO + HS + CO_2$. Bei 100°C. fängt unter lebhafter Gasentwickelung auch das Kohlensulfid-Kalium an sich zu zerlegen in Schwefelkohlenstoff, welcher entweicht, und in einfach Schwefelkalium, welches durch Einwirkung der Kohlensäure zum Theil in zweifach Schwefelkalium übergeht. — Eine Auflösung des trocknen Kalisalzes in absolutem Alkohol verträgt Kochen und Abdampfen bis zur Trockne, ohne Zersetzung.

Trocknes äthersulfokohlensaures Kali, über Kohlenfeuer der trocknen Destillation unterworfen, fängt erst bei 200°C. an sich zu zerlegen. Es färbt sich dabei von aussen nach innen orangegelb, zuletzt bei steigender Hitze schwarz, während unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd Aethylsulfhydrat und Wasser übergehen. Zweifach Schwefelkalium, mit Kohle gemengt, bleibt im Rückstande.

Durch Kochen einer concentrirten wässerigen Lösung des äthersulfokohlensauren Kalis mit Kalihydrat erhält man als Destillat viel Aethylsulfhydrat, mit Alkohol gemengt.

Chlorgas zerlegt das trockne Salz unter Wärmeentbindung schon in der Kälte in Chlorkalium, ein brennbares schwefelhaltiges Gas und ein saures, mit grüner Flamme verbrennendes Oel. Eine wässerige Lösung jenes Salzes erfährt durch Chlorgas ebenfalls Zersetzung, indem neben Chlorkalium eine Aetherart (Aethyldioxysulfocarbonat) von der Zusammensetzung: $C_4H_5O.C_2(S_4O)$ gebildet wird, welche als gelbliches Oel niederfällt: $(KO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2) + Cl = KCl + C_4H_5O.C_2(S_4O)$ (siehe unten S. 219). Jod bewirkt die nämliche Metamorphose.

Salzsäuregas entbindet aus dem trocknen Salze unter lebhafter Einwirkung Schwefelkohlenstoff und eine nicht näher untersuchte ätherartige Verbindung. Rauchende Salpetersäure wirkt so heftig darauf ein, dass oft eine Entzündung erfolgt, wobei sich eine reichliche Menge Schwefelsäure bildet.

Eine alkoholische Lösung des Kalisalzes mit Chloräthyl gemischt, zerlegt sich damit in Chlorkalium und Kohlensulfid-Aethyloxyd: $(KO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2) + C_4H_5Cl = KCl + 2\,(C_4H_5O.CS_2)$.

Aethersulfokohlensaures Natron, $NaO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2$, wird wie das Kalisalz bereitet, nur geht seine Bildung etwas langsamer von Statten. Beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung im luftverdünnten Raume über Schwefelsäure schiesst es in farblosen oder schwach gelb gefärbten, durchscheinenden rhombischen Tafeln an, oder es bleibt eine krystallinische Masse, die beim Umkrystallisiren regelmässige, meist nadelförmige Krystalle bildet.

Aethersulfokohlensaures Ammoniumoxyd, $H_4NO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2$, durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak oder durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Ammoniumoxyd dargestellt, schiesst beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung in glänzenden, dem Harnstoff ähnlichen Krystallen an, doch ist es schwie

rig rein zu erhalten, da es sich beim Abdampfen, selbst bei gewöhnlicher Lufttemperatur im Vacuum, theilweise in Schwefelcyanammonium und Schwefelammonium zersetzt. Aus dem trocknen Rückstande lassen sich jedoch die Zersetzungsproducte durch Aether ausziehen, worin jenes Salz unlöslich ist. Eine alkoholische Ammoniaklösung liefert mit Schwefelkohlenstoff kein äthersulfokohlensaures Ammoniumoxyd, sondern Kohlensulfid-Ammonium und Ammoniumsulfocyanür, welche nach einander herauskrystallisiren. Jenes Salz bildet sich auch neben sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd durch Zersetzung des weiter unten zu beschreibenden Aethyldioxysulfocarbonats mit Ammoniak.

Aethersulfokohlensaurer Baryt, $BaO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2$, entsteht durch häufiges Schütteln einer Auflösung von Kohlensulfid in wasserfreiem Alkohol mit fein gepulvertem wasserfreien Baryt oder geschmolzenem Barythydrat. Bei Anwendung von wasserfreiem Baryt hinterlässt das Filtrat nach dem Abdampfen über Chlorcalcium im luftverdünnten Raume eine gummiartige klebrige Masse, die wahrscheinlich 1 At. Wasser enthält; sie verwandelt sich im luftleeren Raume über Schwefelsäure unter starkem Aufblähen in wasserfreies Salz, eine harte Substanz, welche beim Reiben ein weisses Pulver giebt. Wird jene klebrige Masse mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet, so nimmt sie schnell eine krystallinische Beschaffenheit an und enthält dann 2 At. Wasser. In mehr Wasser löst sie sich auf und scheidet sich beim langsamen Verdunsten unter einer Glocke über Schwefelsäure in wasserhellen farblosen Krystallen wieder ab. — Das Salz ist im hohen Grade leicht zersetzbar; seine wässerige und alkoholische Lösung zerlegt sich beim gelinden Erwärmen in Schwefelbaryum, Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und andere Producte. Auch das krystallisirte Salz erleidet, selbst in verschlossenen Gefässen, nach einiger Zeit zuweilen eine Veränderung, wobei unterschwefligsaurer Baryt entsteht.

Das Kalksalz, wie die vorige Verbindung dargestellt, bildet eine unkrystallinische, gummiartige Masse.

Aethersulfokohlensaures Bleioxyd, $PbO.CS_2 + C_4H_5O.CS$, scheidet sich beim Vermischen alkoholischer Lösungen des Kalisalzes und von essigsaurem Bleioxyd nach einiger Zeit als weisser krystallinischer Niederschlag ab, welcher ohne Zersetzung an der Luft getrocknet werden kann. Eine von Debus beschriebene, sehr ergiebige Darstellungsmethode dieses Salzes besteht darin, dass man in gewöhnlichem Spiritus eine beliebige Menge Kalihydrat auflöst, dieser Flüssigkeit eine dem angewandten Kali äquivalente Quantität Schwefelkohlenstoff und Bleioxydhydrat zufügt und das Ganze unter öfterem Umschütteln 6 bis 8 Stunden sich selbst überlässt. Ein Theil des Bleioxyds wird dabei in Schwefelblei verwandelt, welches mit grossen farblosen Krystallen von äthersulfokohlensaurem Bleioxyd gemengt ist, ein anderer Theil ist von dem Kali aufgelöst. Man filtrirt die Flüssigkeit von dem schwarzen Schwefelblei ab und verdünnt dieselbe so lange mit Wasser, als dieses

noch eine milchige Trübung hervorbringt. Nach einigen Minuten klärt sich das Filtrat, unter Ausscheidung des äthersulfokohlensauren Bleioxyds in farblosen Krystallnadeln, welche in Masse das Ansehen von sogenannter Flockseide haben. Jene weingeistige Lösung enthält äthersulfokohlensaures Kali und Bleioxyd-Kali, woraus sich durch Zusatz von Wasser unlösliches äthersulfokohlensaures Bleioxyd und Kalihydrat erzeugen.

Das äthersulfokohlensaure Bleioxyd ist im Wasser, Aether und kalten Alkohol unlöslich, in Alkohol von 45° C. ziemlich leicht löslich. Siedendes Wasser und Alkohol zerlegen es in Schwefelblei, Schwefeläthyl und eine Säure (vielleicht unterschweflige Säure). Das feste Salz ist übrigens von grosser Beständigkeit. Verdünnte Schwefelsäure ist fast ohne alle Einwirkung auf dasselbe und auch Essigsäure von 100°C. verändert es nicht. Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure scheiden daraus Aethersulfokohlensäure in Oeltropfen ab. Verdünnte Salpetersäure verwandelt es nach mehreren Stunden in einen fettartigen Körper, bei noch längerer Einwirkung oder bei Anwendung von concentrirter Säure in ein gelbes Oel und schwefelsaures Bleioxyd (Debus). — Schwefelwasserstoff schwärzt dasselbe nicht. Eine Lösung von Schwefelkalium scheidet daraus beim Erwärmen Schwefelblei aus unter Bildung von äthersulfokohlensaurem Kali. Concentrirte Kalilauge löst anfangs das Bleisalz auf, beim Erhitzen fällt Schwefelblei nieder. — Für sich erhitzt schmilzt es, bläht sich auf, wobei Schwefelkohlenstoff, Kohlensäure und Aethylsulfhydrat entweichen, geräth später ins Erglühen und hinterlässt kohlehaltiges Schwefelblei.

Aethersulfokohlensaures Kupferoxydul, $Cu_2O . CS_2 + C_4H_5O . CS_2$. Beim Vermischen einer Kupferoxydsalzlösung mit äthersulfokohlensaurem Kali entsteht zuerst ein braunschwarzer Niederschlag, vielleicht äthersulfokohlensaures Kupferoxyd, welches sich schnell in einen flockigen, bei grösserer Concentration käsigen Körper von schön gelber Farbe verwandelt. Diese gelbe, sehr beständige Verbindung ist nach Zeise äthersulfokohlensaures Kupferoxydul; nach Debus soll sie ein Doppelsalz von der Zusammensetzung: $3(CuO . CS_2 + C_4H_5O . CS_2) + Cu_2S$ sein. Die Umwandlung des braunen Niederschlags in den gelben ist von einer partiellen Oxydation der Aethersulfokohlensäure begleitet, in Folge derer die Verbindung $C_4H_5O . C_2(S_4O)$ entsteht, dieselbe, welche Chlor und Jod aus dem äthersulfokohlensauren Kali erzeugen: $2(CuO . CS_2 + C_4H_5O . CS_2) = (Cu_2O . CS_2 + C_4H_5O . CS_2) + C_4H_5O . C_2(S_4O)$. Da dieser letzte Körper sich leicht in Kohlensulfid-Aethyloxyd (Zeise's Xanthelen), Kohlenoxyd und Schwefel zerlegt, so ist jenes Kupferoxydulsalz immer mit Schwefel und Kohlensulfid-Aethyloxyd verunreinigt, wenn man aus wässerigen Lösungen fällt. Um es von diesen Beimengungen frei zu erhalten, soll man nach Zeise eine alkoholische Lösung von Kupferchlorid oder essigsaurem Kupferoxyd mit weingeistigem äthersulfokohlensauren Kali im Ueberschuss in der Kälte fällen, den Niederschlag zuerst und zwar so lange, als das Durchlaufende

von Wasser getrübt wird, mit Alkohol, und hernach mit Wasser auswaschen. Aus der abfiltrirten Lösung setzt sich nach längerer Zeit die Verbindung $C_4H_5O \, . \, C_2(S_4O)$ in Krystallen ab.

Das äthersulfokohlensaure Kupferoxydul widersteht in der Kälte der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure. Salpetersäure löst es zum Theil unter Gasentwickelung mit grünlich gelber Farbe auf und hinterlässt eine undurchsichtige fettartige Masse. Schwefelwasserstoff wirkt wenig darauf ein, Schwefelkalium schwärzt es augenblicklich. Auch durch Kochen mit Kalilauge geht die helle Farbe allmälig in Schwarzbraun über. Bei der trocknen Destillation entweicht ein eigenthümlich riechendes Gas und eine ölartige Flüssigkeit geht über.

Aethersulfokohlensaures Zinkoxyd scheidet sich beim Vermischen des Kalisalzes mit schwefelsaurem Zinkoxyd als schweres, weisses, krystallinisches Pulver ab, welches im Wasser unlöslich ist, sich aber in verdünntem Alkohol in nicht unbeträchtlicher Menge löst. — Mit Quecksilberchlorid erzeugt das äthersulfokohlensaure Kali einen weissen krystallinischen, sich nach Monaten gelblich färbenden Niederschlag; mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und Silberoxyd bei starker Concentration schwarze, bei grösserer Verdünnung gelbe, am Licht sich stark schwärzende Fällungen. Das Wismuth- und Zinnoxydulsalz sind ebenfalls gelb.

## Kohlensulfid-Aethyloxyd.

Syn.: Xanthogensaures Aethyloxyd, Xanthelen (Zeise); Schwefelkohlenstoffäther; Aethersulfokohlensaures Aethyloxyd; Aethyloxysulfocarbonat (Berzelius). Von Zeise 1845 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_5O \, . \, CS_2$. Diese Aetherart ist ein farbloses, klares Oel von unangenehmem, an Knoblauch erinnerndem Geruch und süsslichem Geschmack; sie ist in Wasser unlöslich und sinkt darin unter, mit Alkohol und Aether leicht mischbar; siedet bei 200° C. (Debus) und wird bei — 20° C. noch nicht fest. Ihr specif. Gewicht beträgt 1,07 bei 18°C.

Man erhält das Kohlensulfid-Aethyloxyd (nach Debus) leicht und in reichlicher Menge durch Zersetzung des äthersulfokohlensauren Kalis mit Chloräthyl: $(KO \, . \, CS_2 + C_4H_5O \, . \, CS_2) + C_4H_5Cl = KCl + 2\,(C_4H_5O \, . \, CS_2)$. Eine alkoholische Lösung jenes Salzes wird mit einer entsprechenden Menge liquiden Aethylchlorürs versetzt, und die Mischung in einem verschlossenen Gefässe acht Tage lang bei einer Temperatur von 12° — 18°C. sich überlassen, wobei sich Chlorkalium ausscheidet. Auf Zusatz von dem zweifachen Volumen Wasser löst sich dann das Chlorkalium wieder auf und Kohlensulfid-Aethyloxyd scheidet sich ölartig ab. Letzteres wird durch Waschen mit Wasser gereinigt, über Chlor-

calcium getrocknet und rectificirt. Was bei 200°C. übergeht, ist reines Aethylsulfid-Aethyloxyd.

Diese Verbindung bildet sich ebenfalls neben kohlensaurem Schwefeläthyl bei der Destillation der später zu beschreibenden Verbindung $C_4H_5O . C_2(S_4O)$, und kann von jenem, welches schon bei 162°C. siedet, durch fractionirte Destillation getrennt werden (Debus). Da die durch Eintragen von Jod in eine alkoholische Lösung von äthersulfokohlensaurem Kali entstehende Verbindung: $C_4H_5O . C_2(S_4O)$ schon durch Kochen dieser Lösung in Kohlensulfid-Aethyloxyd, Schwefel und Kohlenoxyd zerfällt: $C_4H_5O . C_2(S_4O) = C_4H_5O . CS_2 + S_2 + CO$, so lässt sie sich auch dadurch gewinnen, dass man jene Lösung destillirt, bis etwa $^3/_4$ des ursprünglichen Volumens übergegangen ist. Nach dem Erkalten besteht dann der Rückstand aus Schwefel und einer klaren Flüssigkeit, welche das meiste Kohlensulfid-Aethyloxyd enthält. Dieselbe wird abgegossen, der Rückstand auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen und die gemengten Flüssigkeiten aufs Neue destillirt. Wenn die Siedetemperatur 160° C. erreicht hat, wird die Vorlage gewechselt und dann bis zur Trockene destillirt. Das zuletzt Uebergegangene besteht hauptsächlich aus Kohlensulfid-Aethyloxyd, welches, wie zuvor angegeben, weiter zu reinigen ist.

Das äthersulfokohlensaure Kali, aus dem man das Kohlensulfid-Kalium durch Chloräthyl darstellt, wird aus jenem regenerirt, wenn man seine alkoholische Lösung mit einer gleichen Lösung von Kaliumsulfhydrat mischt; die Flüssigkeit gesteht nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei von äthersulfokohlensaurem Kali unter gleichzeitiger Bildung von Aethylsulfhydrat:

$$2(C_4H_5O . CS_2) + KS . HS = (KO . CS_2 + C_4H_5O . CS_2) + HS . C_4H_5S.$$

Eine analoge Veränderung bewirkt concentrirte alkoholische Kalilauge, nämlich die Bildung von schwefeläthylkohlensaurem Schwefelkalium, $KS . CO_2 + C_4H_5S . CO_2$, nebst Aethylsulfhydrat:

$$2(C_4H_5C . CS_2) + KO . HO = (KS . CO_2 + C_4H_5S . CO_2) + HS . C_4H_5S.$$

Ammoniakgas, in die alkoholische Lösung von Kohlensulfid-Aethyloxyd geleitet, zersetzt sich damit nach einiger Zeit in sulfocarbaminsaures Aethyloxyd, Schwefelammonium und Schwefeläthyl:

$$2(C_4H_5O . CS_2) + 2H_3N = C_4H_5O . \left\{\begin{matrix} CO, H_2N \\ CS_2 \end{matrix}\right. + H_4NS + C_4H_5S.$$

Wässeriges Ammoniak ist ohne Einwirkung auf dasselbe. Concentrirte Salpetersäure bewirkt eine lebhafte Oxydation; Salzsäure verändert es nicht. — Quecksilberchlorid erzeugt in einer alkoholischen Lösung desselben einen weissen Niederschlag. Mit Quecksilberoxyd und den Bleioxyden zerlegt es sich nicht.

Das Kohlensulfid-Aethyloxyd lässt sich auch als eine Verbindung von Schwefeläthyl mit $C\left\{\begin{matrix} O \\ S \end{matrix}\right.$ betrachten, nämlich als: $C_4H_5S . C\left\{\begin{matrix} O \\ S \end{matrix}\right.$.

## Kohlensaures Schwefeläthyl.

Von Debus 1850 entdeckt. Zusammensetzung: $C_4H_5S.CO_2$ $\left(\text{oder } C_4H_5O.C\begin{cases}O\\S\end{cases}\right)$.

Es ist eine farblose, angenehm ätherartig riechende, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche sich mit Wasser nicht mischt und darin untersinkt, aber von Alkohol und Aether leicht gelöst wird. Sie siedet bei 162°C. und hat ein specif. Gewicht von 1,032 bei 1°C.

Das kohlensaure Schwefeläthyl bildet sich, ähnlich wie das Kohlensulfid-Aethyloxyd, jedoch in geringer Menge, (indem es sich sogleich weiter zerlegt in kohlensaures Kali, Schwefelwasserstoff und Alkohol), durch Einwirkung von Aethylchlorür auf das weiter unten beschriebene schwefeläthylkohlensaure Schwefelkalium:

$$(KS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2) + C_4H_5Cl = KCl = 2(C_4H_5S.CO_2).$$

In grösserer Menge erhält man es neben dem Kohlensulfid-Aethyloxyd unter den flüssigen Destillationsproducten des Körpers $C_4H_5O.C_2(S_4O)$ (vergl. S. 220), wenn man bei der Rectification derselben die zwischen 175° und 190°C. übergehende Flüssigkeit gesondert auffängt, und diese für sich aufs Neue der fractionirten Destillation unterwirft, wobei der grösste Theil bei 161° bis 162°C. übergeht.

Gegen Kaliumsulfhydrat in alkoholischer Lösung verhält sich das kohlensaure Schwefeläthyl in gleicher Weise, wie das Kohlensulfid-Aethyloxyd. Wenn man beide einige Stunden bei 10° bis 15°C. digerirt und dann auf 0° abkühlt, so scheiden sich Krystalle von schwefeläthylkohlensaurem Schwefelkalium ab. Ausserdem bildet sich Aethylsulfhydrat:

$$2(C_4H_5S.CO_2) + KS.HS = (KS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2) + HS.C_4H_5S.$$

Alkoholische Kalilauge, mit kohlensaurem Schwefeläthyl an einem kühlen Orte in Berührung, erzeugt daraus ebenfalls schwefeläthylkohlensaures Schwefelkalium, wodurch die Flüssigkeit, wenn sie hinreichend concentrirt war, zu einer Krystallmasse erstarrt, nebst kohlensaurem Kali, welches sich auf dem Boden als klare ölartige Schicht ansammelt. Daneben bilden sich noch Alkohol und Aethylsulfhydrat. Wahrscheinlich entsteht aus kohlensaurem Schwefeläthyl und Kalihydrat zuerst Kaliumsulfhydrat und kohlensaures Aethyloxyd-Kali, von denen ersteres, wie vorhin bemerkt, mit einem neuen Antheil kohlensaurem Schwefeläthyl sich in schwefeläthylkohlensaures Schwefelkalium und Aethylsulfhydrat umsetzt. Das kohlensaure Aethyloxyd-Kali, welches im wässerigen Alkohol nicht bestehen kann, zersetzt sich sogleich in kohlensaures Kali und Alkohol. Diese Metamorphosen lassen sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$2(C_4H_5S.CO_2) + 2(KO.HO) = (KS.HS) + (KO.CO_2 + C_4H_5O.CO_2) + C_4H_5O.HO;$$

$$2(C_4H_5S.CO_2) + KS.HS = (KS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2) + HS.C_4H_5S;$$

$$(KO.CO_2 + C_4H_5O.CO_2) = KO.HO = 2(KO.CO_2) + C_4H_5O.HO.$$

Ammoniakgas, in eine alkoholische Lösung von kohlensaurem Schwefeläthyl geleitet, bewirkt eine tief eingreifende Zersetzung von nicht näher ermittelter Natur. Die Flüssigkeit riecht schwach nach Schwefelammonium und giebt, bis zur Krystallisation eingedampft, ein in langen gelben Nadeln krystallisirendes Salz nebst einer farblosen, gallertartigen Substanz (Debus).

Salzsäure und verdünnte Salpetersäure verändern das kohlensaure Schwefeläthyl nicht; aber von heisser concentrirter Salpetersäure wird es unter Entbindung von salpetrigsauren Dämpfen oxydirt. Schwefelsäure mischt sich damit und giebt beim Erwärmen schweflige Säure aus. Geglühtes Quecksilberoxyd lässt es auch beim Kochen unverändert.

Wie schon S. 205 angedeutet, lassen sich die oben beschriebenen Aetherarten, das Kohlensulfid-Aethyloxyd und das kohlensaure Schwefeläthyl, als kohlensaures Aethyloxyd betrachten, worin 1 oder 2 At. Sauerstoff durch eben so viel Schwefelatome ersetzt sind, oder in ähnlicher Weise auch auf Kohlensulfid-Aethyl zurückführen. Dass zwischen diesen vier Verbindungen eine derartige nähere Beziehung stattfindet, scheint die schon von Debus hervorgehobene Regelmässigkeit ihrer Siedepunktsdifferenzen anzudeuten, da nämlich mit jedem Atom Schwefel, welches für 1 At. Sauerstoff in eine jener Aetherarten mehr eintritt, die Siedetemperatur um circa 37° C. steigt, wie folgende Zusammenstellung ausweist:

| | Siedetemperatur. | Differenz. |
|---|---|---|
| Kohlensaures Aethyloxyd | 126° C. | 36° C. |
| Kohlensaures Schwefeläthyl | 162° C. | |
| Kohlensulfid-Aethyloxyd | 200° C. | 38° C. |
| Kohlensulfid-Aethyl | 237° C. | 37° C. |

## Schwefeläthyl-Kohlensäure.

Zusammensetzung: $HS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2$. Von Debus 1850 entdeckt. Diese Säure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt und wird, wie oben erwähnt, durch Zersetzung des Kohlensulfid-Aethyloxyds, sowie des kohlensauren Schwefeläthyls mittelst alkoholischer Kalilauge erhalten.

Das schwefeläthylkohlensaure Schwefelkalium, $KS.CO_2 + C_4H_5S.CO_2$, bereitet man nach Debus, indem man eine abgewogene

Quantität Kohlensulfid-Aethyloxyd in möglichst wenig 90procentigem Alkohol löst und diese Lösung mit einer concentrirten alkoholischen Kaliflüssigkeit mischt, welche das doppelte Gewicht vom angewandten Aether an Kalihydrat enthält. Man überlässt die Mischung in einem verschlossenen Gefässe mehrere Stunden bei 10° C. sich selbst, und setzt sie hernach noch einige Zeit einer Temperatur von 0° aus. Die dabei sich abscheidende Krystallmasse, welche das obige Salz enthält, löst man wiederholt in möglichst wenig Alkohol von 20° C. und lässt sie jedesmal durch Abkühlen auf 0° wieder auskrystallisiren. Die Mutterlauge enthält Aethylsulfhydrat:

$$2\,(C_4H_5O\,.\,CS_2) + KO\,.\,HO = (KS\,.\,CO_2 + C_4H_5S\,.\,CO_2) + HS\,.\,C_4H_5S.$$

Das schwefeläthylkohlensaure Schwefelkalium krystallisirt beim raschen Erkalten seiner concentrirten alkoholischen Lösung in langen, dünnen Nadeln, bei langsamer Krystallisation schiesst es in farblosen glänzenden Prismen an, die mit dem äthersulfokohlensauren Kali isomorph zu sein scheinen. Die folgende Zusammenstellung der Formeln des ätherkohlensauren Kalis, äthersulfokohlensauren Kalis und des schwefeläthylkohlensauren Schwefelkaliums möge die nahe Beziehung beider veranschaulichen:

$KO\,.\,CO_2 + C_4H_5O\,.\,CO_2$ . . . ätherkohlensaures Kali,
$KO\,.\,CS_2 + C_4H_5O\,.\,CS_2$ . . . äthersulfokohlensaures Kali,
$KS\,.\,CO_2 + C_4H_5S\,.\,CO_2$ . . . schwefeläthyl-kohlensaures Schwefelkalium.

Die beiden letzten Salze könnte man als ätherkohlensaures Kali betrachten, in welchem an der Stelle von vier, resp. zwei Atomen Sauerstoff eben so viele Schwefelatome enthalten sind. Die Analogie des schwefeläthylkohlensauren Schwefelkaliums mit dem ätherkohlensauren Kali zeigt sich auch in der gleichen Bildungsweise beider. Denn wie man letzteres durch Einleiten von trocknem Kohlensäuregas in eine alkoholische Lösung von Aethyloxyd-Kali erhält, so bildet sich ersteres nach Chancel eben so leicht und auf die gleiche Weise aus dem Aethylsulfid-Kalium (s. S. 202):

$$(KO\,.\,C_4H_5O) + 2\,CO_2 = KO\,.\,CO_2 + C_4H_5O\,.\,CO_2,$$
$$(KS\,.\,C_4H_5S) + 2\,CO_2 = KS\,.\,CO_2 + C_4H_5S\,.\,CO_2.$$

Das schwefeläthylkohlensaure Schwefelkalium ist in Wasser sehr leicht löslich, ohne jedoch an der Luft feucht zu werden. Seine wässerige Lösung zersetzt sich nach mehreren Tagen, beim Kochen augenblicklich in kohlensaures Kali, Schwefelwasserstoff und Alkohol. Eine ähnliche Veränderung bewirken sofort verdünnte Säuren und es ist deshalb noch nicht gelungen, die Säure aus ihren Salzen abzuscheiden. — Seine Löslichkeit in Alkohol ist wesentlich von der Temperatur desselben abhängig. Alkohol von 15° bis 20° C. nimmt eine grosse Menge davon auf, und lässt den grössten Theil desselben wieder fallen, wenn man die Lösung bis 0° abkühlt. Beim Kochen zerlegt sich die

alkoholische Lösung wie die wässerige leicht in Alkohol, kohlensaures Kali und Schwefelwasserstoff.

Im trocknen Zustande lässt sich das Salz unverändert aufbewahren. Dasselbe schmilzt beim Erwärmen unter Schwärzung und Entwickelung eines nach Kohlensulfid-Aethyloxyd riechenden Dampfes, welcher sich zu einer farblosen Flüssigkeit condensirt. Jod bewirkt eine ähnliche Zersetzung jenes Salzes, wie beim äthersulfokohlensaurem Kali, nämlich die Umwandlung in Jodkalium und die Verbindung: $C_4H_5O . C_2(S_2O_3)$.

Schwefeläthylkohlensaures Schwefelblei, $PbS . CO_2 + C_4H_5S . CO_2$, scheidet sich beim Vermischen einer Lösung des Kalisalzes mit essigsaurem Bleioxyd als weisses krystallinisches Pulver aus, welches sich in einen Ueberschuss sowohl des Kalisalzes, wie des essigsauren Bleioxyds löst, weshalb von jedem derselben ein Uebermaass zu vermeiden ist. In Alkohol und Aether ist es schwer, in Wasser nicht löslich. Nach dem Verdunsten einer alkoholischen, bei 50⁰C. gesättigten Lösung des Bleisalzes bleibt dasselbe in glänzend weissen, concentrisch vereinigten Nadeln zurück. Beim Kochen mit Wasser zerlegt es sich in Schwefelblei und einen eigenthümlich widrig riechenden Körper. Das trockne Salz erleidet beim Erhitzen auf $100^0$ C. eine ähnliche Zersetzung. Verdünnte Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure zersetzen es leicht unter Entbindung von Schwefelwasserstoff und Kohlensäure. Kalilauge löst es in der Kälte zu einer klaren Flüssigkeit auf, die nach längerem Stehen, beim Erwärmen sogleich Schwefelblei absondert. Wässeriges Ammoniak ist ohne Wirkung darauf. Schwefelkalium zersetzt es leicht in Schwefelblei und schwefeläthylkohlensaures Schwefelblei. Jod verändert es in gleicher Weise wie das Kalisalz.

Schwefeläthylkohlensaures Schwefelsilber, $AgS . CO_2 + C_4H_5S . CO_2$, fällt beim Vermischen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd in weissen Flocken nieder, die sich bald zu einer compacten, pflasterähnlichen Masse vereinigen. Es ist sehr leicht zersetzbar. Gelindes Erwärmen, Licht, Säuren und Schwefelkalium bewirken eine Schwärzung und Bildung von Schwefelsilber.

Schwefeläthylkohlensaures Schwefelkupfer bildet sich nach Debus in Verbindung mit Halbschwefelkupfer als: $3(CuS . CO_2 + C_4H_5S . CO_2) + Cu_2S$, wenn man zu einer concentrirten Lösung des Kalisalzes so lange schwefelsaures Kupferoxyd hinzufügt, als noch eine weisse Fällung entsteht. Dieser Niederschlag, welcher wahrscheinlich schwefeläthylkohlensaures Schwefelkupfer ist, verändert sich sehr rasch; er färbt sich schon nach einigen Minuten gelb und verwandelt sich in eine schmierige, fest am Glas haftende Masse, welche aus einem Gemenge zweier Körper besteht, nämlich des obigen Doppelsalzes und einer ölartigen Verbindung von der empirischen Zusammensetzung: $C_{12}H_{10}O_8S_3$, nämlich: $5(CuS . CO_2 + C_4H_5S . CO_2) = [3(CuS . CO_2 + C_4H_5O . CO_2) + Cu_2S] + C_{12}H_{10}O_8S_3$. Um beide von einander zu trennen, wäscht man jene schmierige Masse auf einem Filter mit Wasser aus, löst sie darauf

in kaltem Alkohol, filtrirt und dampft die Lösung im Vacuum über Schwefelsäure ab. Der trockne Rückstand hinterlässt, mit Aether wiederholt digerirt und zuletzt mit Wasser ausgewaschen, das obige Kupfersalz, während die andere Verbindung sich im Aether aufgelöst befindet.

Das im luftleeren Raume getrocknete Kupfersalz ist in Aether schwer, in Wasser unlöslich. In Alkohol löst es sich ziemlich leicht und scheidet sich beim Verdunsten desselben als amorphes gelbes Pulver wieder aus. Beim Erhitzen verwandelt es sich noch unter 100° C. in eine theerartige Masse, woraus sich nach stärkerem Erhitzen ein ätherartiges Liquidum entwickelt. Verdünnte Schwefelsäure ist ohne Einwirkung; concentrirtere löst es auf und lässt dann auf Zusatz von Wasser unter schwacher Gasentwickelung ein braunes flockiges Pulver fallen. Auch Salzsäure und Essigsäure verändern es leicht. Ammoniak entzieht ihm Kupfer unter Abscheidung einer ölartigen Substanz. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium geben damit Schwefelkupfer und andere Producte unbekannter Natur.

Die bei der Darstellung des vorigen Salzes gleichzeitig sich bildende ölartige Substanz von der Zusammensetzung $C_{12}H_{10}O_8S_3$, welche durch Auflösen in Aether von jenem getrennt ist, und nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibt, enthält noch kleine an der grünlichen Farbe erkennbare Mengen des Kupfersalzes beigemengt, von welchem sie durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure leicht getrennt werden kann. Darauf mit Wasser gewaschen und im luftleeren Raume getrocknet, bildet sie ein farbloses, das Licht stark brechendes Liquidum. Dasselbe ist im Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether aber mischbar. Beim Erwärmen zerlegt es sich leicht in Schwefel und verschiedene flüchtige Producte. Mit warmer alkoholischer Kalilösung zerfällt es in Schwefel, kohlensaures Kali und ein anderes Salz, wahrscheinlich schwefeläthylkohlensaures Schwefelkalium.

Welches die näheren Bestandtheile dieser Verbindung sind, ist schwierig anzugeben. Die von Debus vorgeschlagene Formel $C_4H_5S_2 . 2\,CO_2 + C_4H_5S . 2\,CO_2$ drückt eine ungewöhnliche und sehr unwahrscheinliche Zusammensetzungsweise aus.

Die Schwefeläthyl-Kohlensäure bildet mit den Alkalien und alkalischen Erden, sowie mit Cadmiumoxyd, Zinkoxyd, Chromoxyd und Nickeloxydul lösliche Salze. Mit Quecksilberchlorid erzeugt das Kalisalz eine weisse Fällung, während gleichzeitig ein ölartiger gelber Körper abgeschieden wird.

Den beiden schon mehrfach erwähnten Verbindungen: $C_4H_5O . C_2(S_4O)$ und $C_4H_5O . C_2(S_2O_3)$, welche aus dem äthersulfokohlensauren Kali und schwefeläthylkohlensaurem Schwefelkalium durch Einwirkung von Jod entstehen, ist es schwer, geeignete und zwar solche Namen zu geben, die zugleich eine bestimmte Ansicht über ihre rationelle Zusammensetzung aussprechen. Weil ihre chemische Constitution noch völlig

unbekannt ist, würden rein empirische Namen vorläufig die geeignetsten sein. Da jedoch solche fehlen, scheint es am passendsten, die von Debus für die Verbindung $C_4H_5O . C_2 (S_4O)$ gebrauchte Bezeichnung: Aethyldioxysulfocarbonat, vorerst beizubehalten, wenn schon dieselbe eine Ansicht über die Zusammensetzung der betreffenden Substanz ausdrückt, welche grosse Wahrscheinlichkeit nicht besitzt und die auch von Debus selbst nicht festgehalten zu sein scheint, nämlich die Ansicht, dass jener Körper ein Aethyldioxyd, $C_4H_5O_2$, mit zwei Atomen Kohlensulfid verbunden enthalte: $C_4H_5O_2 . C_2S_4$.

Was die analoge, schwefelärmere und sauerstoffreichere Aetherart: $C_4H_5O . C_2 (S_2O_3)$ anlangt, welche noch gar keinen Namen besitzt, so werde ich sie, in Uebereinstimmung mit jener Benennung, unter dem Namen: Aethyldithiocarbonat beschrieben.

## Aethyldioxysulfocarbonat.

Zusammensetzung: $C_4H_5O . C_2(S_4O)$ oder $C_4H_5O_2 . C_2S_4$. Von Desains 1847 entdeckt; von Debus genauer untersucht.

Diese bei gewöhnlicher Temperatur feste, krystallisirende, leicht schmelzbare Aetherart erhält man leicht, wenn man in einer kalten weingeistigen Lösung von äthersulfokohlensaurem Kali Jod so lange auflöst, bis die Flüssigkeit sich anfängt zu färben, diese alsdann mit Wasser verdünnt, und darauf bei einer Temperatur von ohngefähr 12° C. mehrere Stunden sich überlässt. Jene Verbindung krystallisirt alsdann aus, während Jodkalium gelöst bleibt. Zuweilen scheidet sie sich hierbei zuerst als ein Oel ab, welches hernach krystallinisch erstarrt. Die Zersetzung des äthersulfokohlensauren Kalis erfolgt nach der Gleichung:

$$(KO . CS_2 + C_4H_5O . CS_2) + J = KJ + [C_4H_5O . C_2(S_4O)].$$

Auf ähnliche Weise lässt sich diese Verbindung aus dem äthersulfokohlensauren Bleioxyd gewinnen, welches, obgleich unlöslich in Alkohol, doch vom Jod unter Bildung von Jodblei und Aethyldioxysulfocarbonat zersetzt wird, wenn man es, in Weingeist zertheilt, der Einwirkung des Jods darbietet.

Um das Aethyldioxysulfocarbonat in grösserer Menge zu bereiten, bedient man sich mit Vortheil des folgenden von Debus angegebenen Verfahrens: Man vermischt eine alkoholische Kalilösung nach und nach mit so viel Schwefelkohlenstoff, bis sie beinahe neutral geworden ist, verdünnt hierauf diese Lösung von äthersulfokohlensaurem Kali mit dem zweifachen Volumen Wasser, und leitet einen Strom von Chlorgas hindurch, bis das äthersulfokohlensaure Kali dadurch völlig in Chlorkalium und Aethyldioxysulfocarbonat umgewandelt ist. Dieser Zeitpunkt lässt sich leicht durch Zusatz von etwas Jodkalium erkennen. So lange nämlich noch unzersetztes äthersulfokohlensaures Kali vorhanden ist, wird das Jodkalium vom Chlor nicht afficirt; erst wenn jenes zersetzt ist, beginnt das Chlor auf das Jodkalium einzuwirken, und die Flüssigkeit sich

vom ausgeschiedenen Jod zu bräunen. Während jener Operation fällt das gebildete Aethyldioxysulfocarbonat nieder; durch Waschen mit Wasser lässt es sich vom beigemengten Chlorkalium befreien, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether leicht völlig reinigen.

Es schiesst beim langsamen Verdunsten dieser Lösungsmittel in farblosen, langen, glänzenden Prismen an, von denen zwei Seiten so stark ausgebildet sind, dass die Krystalle längliche Tafeln zu sein scheinen. Es ist im Wasser unlöslich; besitzt einen beissenden, an Senf erinnernden Geschmack und einen nicht unangenehmen, camphorartigen Geruch. Es schmilzt bei 28⁰ C. zu einem gelblichen Oel, welches bei abnehmender Temperatur nicht sogleich, sondern erst nach mehreren Stunden wieder erstarrt. Nachdem es bis 100⁰ oder 120⁰ C. erhitzt worden ist, krystallisirt es beim Erkalten nicht wieder, ohne sich übrigens in seinen sonstigen Eigenschaften verändert zu haben. Wenn bei seiner Darstellung durch zu rasches Einbringen des Jods oder Chlors die Flüssigkeit sich erwärmt, so scheidet es sich hernach auf Zusatz von Wasser ebenfalls nur als Oel ab.

In dieser ölartigen Modification erhält man es auch beim Vermischen einer Lösung von äthersulfokohlensaurem Kali mit Kupferchlorid, wobei das Kupferoxydsalz sich weiter zersetzt in Kupferoxydulsalz und Aethyldioxysulfocarbonat (s. S. 211).

Seine alkoholische Lösung wird durch essigsaures Bleioxyd, und salpetersaures Silberoxyd wie überhaupt durch die meisten Metalloxydsalze nicht gefällt. Aus der mit Silbersolution gemischten Flüssigkeit scheidet sich beim Kochen Schwefelsilber aus. Quecksilberchlorid bringt einen weissen, schon bei 40⁰C. schwarz werdenden, Platinchlorid nach einiger Zeit einen braunen Niederschlag hervor. Quecksilberoxyd, die Bleioxyde, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Salzsäure scheinen keine Einwirkung zu äussern. Schwefelsäure löst die Substanz unter Entbindung von schwefeliger Säure, Salpetersäure unter Bildung von Stickoxyd, von Schwefelsäure und einer anderen nicht näher untersuchten Säure auf.

Das Aethyldioxysulfocarbonat lässt sich unverändert nicht destilliren. Beim Erwärmen auf 130⁰C. beginnt es sich zu zersetzen, und wenn man es noch weiter, bis gegen 170⁰ C. erhitzt, wird die Zersetzung so heftig, dass die Destillation sich von selbst beendigt. Es zerfällt dabei in Kohlenoxydgas, Schwefelkohlenstoff, Kohlensulfid-Aethyloxyd, kohlensaures Schwefeläthyl und Schwefel, welcher letztere in der Retorte zurückbleibt. Wie es scheint, finden dabei zwei verschiedene Zersetzungsprocesse neben einander Statt, indem das Aethyldioxysulfocarbonat sich eines Theils spaltet in Kohlensulfid-Aethyloxyd, Kohlenoxyd und Schwefel, anderen Theils in kohlensaures Schwefeläthyl, Schwefelkohlenstoff und Schwefel:

$$C_4H_5O \,.\, C_2(S_4O) = C_4H_5O \,.\, CS_2 + CO + S_2,$$

$$C_4H_5O \,.\, C_2(S_4O) = C_4H_5S \,.\, CO_2 + CS_2 + S.$$

Eine gleiche Veränderung erfährt jene Verbindung schon bei viel niederer Temperatur im Augenblicke seiner Entstehung, wenn man eine heisse

Auflösung von äthersulfokohlensaurem Kali mit Jod versetzt. Doch ist hierbei nur das Kohlensulfid-Aethyloxyd, aber nicht das kohlensaure Schwefeläthyl als Zersetzungsproduct beobachtet.

Durch Kali wird das Aethyldioxysulfocarbonat zersetzt. Beim Vermischen concentrirter alkoholischer Lösungen beider Körper erfolgt augenblicklich eine heftige Reaction, wobei sich unter Abscheidung von Schwefel äthersulfokohlensaures Kali, kohlensaures Kali und Alkohol, bei Ueberschuss von Kali auch Schwefelkalium bilden. Das kohlensaure Kali und der Alkohol lassen sich als secundäre Zersetzungsproducte von ätherkohlensaurem Kali betrachten:

$$4\,[C_4H_5O\,.\,C_2(S_4O)] + 4\,KO = 3\,(KO\,.\,CS_2 + C_4H_5O\,.\,CS_2) + (KO\,.\,CO_2 + C_4H_5O\,.\,CO_2) + 4\,S.$$

Mit Kaliumsulfhydrat verwandelt sich das Aethyldioxysulfocarbonat, wenn man die gesättigten alkoholischen Lösungen mit einander mischt, unter stürmischer Entwickelung von Schwefelwasserstoff in äthersulfokohlensaures Kali, während Schwefel sich ausscheidet:

$$[C_4H_5O\,.\,C_2(S_4O)] + (KS\,.\,HS) = (KO\,.\,CS_2 + C_4H_5O\,.\,CS_2) + HS + S.$$

Ammoniakgas, in eine alkoholische Lösung des Aethyldioxysulfocarbonats geleitet, bewirkt nach wenigen Minuten, unter Erwärmung der Flüssigkeit eine Abscheidung von Schwefel und gleichzeitige Bildung von äthersulfokohlensaurem Ammoniumoxyd und sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd, die in der Flüssigkeit gelöst bleiben:

$$2\,[C_4H_5O\,.\,C_2(S_4O)] + 2\,H_3N = (H_4NO\,.\,CS_2 + C_4H_5O\,.\,CS_2) + C_4H_5O\,.\left\{\begin{matrix}CO,H_2N\\ CS_2\end{matrix}\right. + 2\,S.$$

## Aethyldithiocarbonat.

Zusammensetzung: $C_4H_5O\,.\,C_2(S_2O_3)$ (oder $C_4H_5S_2\,.\,2\,CO_2$). — Von Debus 1850 entdeckt.

Diese der vorigen Verbindung sehr ähnliche Aetherart entsteht auf dieselbe Weise aus dem schwefeläthylkohlensauren Schwefelkalium, wie jene aus dem correspondirenden äthersulfokohlensauren Kali, nämlich durch Einwirkung von Jod:

$$(KS\,.\,CO_2 + C_4H_5S\,.\,CO_2) + J = KJ + (C_4H_5O\,.\,C_2S_2O_3).$$

Wenn man in eine alkoholische Lösung von schwefeläthylkohlensaurem Schwefelkalium nach und nach so lange Jod einträgt, bis sie sich anfängt zu bräunen, und darauf mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnt, so scheidet sich das Aethyldithiocarbonat als farbloses Oel ab, welches man zur weiteren Reinigung wiederholt mit Wasser wäscht und im Vacuum trocknet.

Es ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser und darin unlöslich, mit starkem Alkohol und Aether leicht

mischbar. Von wässerigem Alkohol wird verhältnissmässig nur wenig aufgenommen. Auf Papier macht es einen Fettfleck.

Es lässt sich eben so wenig wie das Aethyldioxysulfocarbonat ohne Zersetzung destilliren. Beim Erhitzen entweichen anfangs Gasblasen und eine angenehm riechende Aetherart; hernach wird es dickflüssig und färbt sich dunkelgelb, während ein stechend riechender Dampf auftritt. Beim Erkalten erstarrt dann der ganze Rückstand zu einer amorphen schwefelgelben Masse. Vermuthlich befinden sich unter jenen Zersetzungsproducten kohlensaures Aethyloxyd und kohlensaures Schwefeläthyl.

Quecksilberchlorid, Platinchlorid und essigsaures Bleioxyd bringen mit der alkoholischen Lösung desselben keine Niederschläge hervor. Ueberhaupt scheint dieser Körper beständiger zu sein, als das Aethyldioxysulfocarbonat. Auch Schwefelsäure und Salpetersäure verändern ihn in der Kälte nicht, erst beim Kochen findet Zersetzung Statt.

Alkoholische Kaliflüssigkeit zerlegt sich damit in schwefeläthyl-kohlensaures Schwefelkalium und Schwefel, wobei ausserdem wahrscheinlich auch noch äthersulfokohlensaures Kali oder dessen Zersetzungsproducte entstehen.

Trocknes Ammoniakgas wird von einer ätherischen Lösung des Aethyldithiocarbonats absorbirt. Nachdem eine gewisse Menge davon aufgenommen ist, erwärmt und trübt sich plötzlich die Flüssigkeit, sie setzt alsdann Schwefel in Krystallen ab und der Ammoniakgeruch verschwindet. Nach abermaligem Einleiten von Ammoniak wiederholt sich jene Erscheinung und zwar meist drei- bis viermal. Wenn endlich dieses Gas keine Einwirkung mehr ausübt, und man die von den Schwefelkrystallen abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade erhitzt, so scheiden sich daraus, in dem Grade als das überschüssige Ammoniak und das bei jener Zersetzung gebildete Schwefelammonium sich verflüchtigen, ein gelber ölartiger Körper und kleine weisse Krystalle aus. Ersterer scheint Schwefeläthyl zu sein, letztere sind allophansaures Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_4H_3N_2O_5$, derselbe Körper, welcher durch Einwirkung von Cyansäure auf Alkohol entsteht. Das Aethyldithiosulfocarbonat zersetzt sich demnach mit Ammoniak in allophansaures Aethyloxyd, Schwefeläthyl, Schwefelammonium, Schwefel und Wasser:

$$\underbrace{2\,(C_4H_5O . C_2S_2O_3)}_{\text{Aethyldithiocarbonat}} + 3\,H_3N = \underbrace{C_4H_5O . C_4H_3N_2O_5}_{\text{allophans. Aethyloxyd}} + C_4H_5S +$$
$$H_4NS + S_2 + 2\,HO.$$

Complicirter sind die Zersetzungsproducte, welche das Aethyldithiocarbonat mit wässeriger oder alkoholischer Ammoniakflüssigkeit giebt. Es finden sich darunter Alkohol, Schwefel, Kohlensäure, carbaminsaures Aethyloxyd u. a.

## Sulfocarbaminsaures Aethyloxyd.

Xanthogenamid; von Debus entdeckt. Entsteht neben zweifach Schwefeläthyl durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethyldioxysulfocarbonat. Der Umstand, dass es zwei Atome Schwefelwasserstoff weniger enthält, als das xanthogensaure (äthersulfokohlensaure) Ammoniumoxyd, obwohl es aus diesem unmittelbar nicht hervorgebracht werden kann, hat Debus veranlasst, ihm den Namen Xanthogenamid zu geben.

Zusammensetzung: $C_4H_5O.\left\{\begin{matrix}CO, H_2N \\ CS_2\end{matrix}\right.$. Diese dem carbaminsauren Aethyloxyd entsprechend zusammengesetzte Aetherart krystallisirt aus alkoholischer Lösung in farblosen abgestumpften, vierseitigen rhombischen Pyramiden, an denen je zwei Flächen oft so ausgedehnt sind, dass sie die Form von Tafeln haben. Durch langsames Abdampfen entstehen Krystalle von der Länge eines Zolls und darüber. Diese schmelzen bei ohngefähr 36° C. Die Verbindung ist in Wasser schwer, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich Ihre Lösung reagirt neutral. Einige Metallsalze, namentlich Quecksilber- und Platinchlorid bringen darin Fällungen hervor, die unlösliche Doppelsalze enthalten.

Man erhält das sulfocarbaminsaure Aethyloxyd am besten und in reichlicher Menge, indem man Aethyldioxysulfocarbonat (auf die S. 219 beschriebene Weise bereitet), nachdem es einige Male mit Wasser gewaschen ist, in einer Mischung von 1 Thl. Aether und 2 Thln. Alkohol löst, und diese Lösung mit Ammoniak sättigt. Hierbei scheidet sich Schwefel aus, und die darüber stehende Flüssigkeit enthält dann ein Gemenge von sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd und äthersulfokohlensaurem Ammoniumoxyd nebst etwas Schwefelammonium:

$$2\,(C_4H_5O.C_2S_4O) + H_3N = \left(C_4H_5O.\left\{\begin{matrix}CO, H_2N \\ CS_2\end{matrix}\right.\right) + (H_4NO.CS_2 + C_4H_5O.CS_2) + S_2.$$

Nachdem der Schwefel sich abgeschieden hat, dampft man die darüber stehende Lösung im Wasserbade ein, und zieht den Rückstand mit etwas Wasser aus, welches das noch beigemengte äthersulfokohlensaure Ammoniumoxyd und dessen Zersetzungsproducte auflöst. Das ungelöst Bleibende ist sulfocarbaminsaures Aethyloxyd, welches durch Auflösen in möglichst wenig Alkohol und langsames Verdampfen desselben vollkommen rein erhalten wird. Sulfocarbaminsaures Aethyloxyd und äthersulfokohlensaures Athyloxyd lassen sich auch durch Aether trennen, in welchem letzteres unlöslich ist.

Das sulfocarbaminsaure Aethyloxyd zeigt folgendes Verhalten. Es löst sich in concentrirter Schwefelsäure leicht, und wird durch Wasser daraus unverändert wieder gefällt. Ueberlässt man jedoch die saure Lösung mehrere Tage sich selbst oder erwärmt man sie gelinde, so giebt sie, jedoch ohne sich zu schwärzen, eine grosse Menge schweflige Säure

aus, und sie enthält dann eine neue noch unbekannte Säure, die nach Entfernung der Schwefelsäure mit überschüssigem kohlensauren Baryt ein lösliches Barytsalz giebt, welches nach dem Verdampfen der Flüssigkeit im Wasserbade in Gestalt eines Gummis zurückbleibt; dieselbe scheint überhaupt nur lösliche Salze zu bilden.

Salpetersäure zersetzt das sulfokohlensaure Aethyloxyd sehr leicht unter Entwickelung von Stickoxydgas in Schwefelsäure und eine andere nicht weiter untersuchte Säure. — Mit Salzsäure längere Zeit gekocht, zerlegt es sich in Salmiak und ein gelbes flüchtiges Oel von unbekannter Zusammensetzung. — Salpetrige Säure in Wasser geleitet, welches sulfocarbaminsaures Aethyloxyd gelöst enthält, verwandelt letzteres in oxysulfocyansaures Aethyloxyd (s. S. 228) unter Bildung von Stickoxydulgas, Schwefel und Wasser:

$$\left(C_4 H_5 O . \left\{ \begin{matrix} CO, H_2N \\ CS_2 \end{matrix} \right.\right) + NO_3 = (C_4 H_5 O . C_2NSO) + 2\,HO + S + NO.$$

Durch mehrstündiges Kochen des sulfocarbaminsauren Aethyloxyds mit Barytwasser wird es in Alkohol und Schwefelcyanbarium umgewandelt; ausserdem entstehen Ammoniak und kohlensaurer Baryt, die als secundäre Zersetzungsproducte angesehen werden können:

$$\left(C_4 H_5 O . \left\{ \begin{matrix} CO, H_2N \\ CS_2 \end{matrix} \right.\right) + BaO = (C_4 H_5 O . HO) + (Ba . C_2 NS_2) + HO.$$

Eine gleiche Zersetzung bewirkt Kalilauge. — Ammoniak, damit bis 150° C. erhitzt, verwandelt es in Kohlensäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure und flüchtige, dem Aethylsulfhydrat ähnlich riechende andere Verbindungen.

Quecksilber-, Silber- und Bleioxyd, wie auch kohlensaures Silberoxyd, zerlegen es unter Abscheidung von Schwefelmetall in eine sehr flüchtige, die Augen stark angreifende Substanz, deren Geruch an Acrolein erinnert.

Wird das sulfocarbaminsaure Aethyloxyd für sich erhitzt, so entweicht, wenn die Temperatur 175° C. erreicht hat, unter Sieden der geschmolzenen Substanz ein übelriechendes, fast farbloses Liquidum. Lässt man hernach die Destillation bei 152° C. sich beendigen, so bleibt in der Retorte Cyanursäure als grauweisse Masse zurück. Das Destillat besteht aus Aethylsulfhydrat und Cyansäure:

$$C_4 H_5 O . \left\{ \begin{matrix} CO, H_2N \\ CS_2 \end{matrix} \right. = (HS . C_4 H_5 S) + HO . C_2NO.$$

Verbindungen des sulfocarbaminsauren Aethyloxyds. Diese Aetherart vereinigt sich mit Kupferchlorür, Kupferjodür, Kupferrhodanür, sowie mit Chlorplatin zu Doppelsalzen, welche meist gut krystallisiren, und deshalb leicht rein darzustellen sind. Sie sind ebenfalls von Debus entdeckt.

Sulfocarbaminsaures Aethyloxyd mit Kupferchlorür. Es sind vier solcher Verbindungen bekannt, welche auf 1 At. Kupferchlorür 1, 2, 3 oder 4 Atome sulfocarbaminsaures Aethyloxyd enthalten.

1) Die Verbindung: $C_4H_5O . \left\{ \begin{matrix} CO,H_2N \\ CS_2 \end{matrix} \right. + Cu_2Cl$ entsteht neben oxysulfocyansaurem Aethyloxyd, Schwefel und Salzsäure, wenn man in eine alkoholische Lösung von sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd nach und nach neutrales Kupferchlorid bringt, welches im geringen Ueberschuss vorhanden sein muss. Die grüne Farbe des letzteren verschwindet dabei augenblicklich, die Flüssigkeit wird zuerst blutroth, dann farblos und nimmt eine stark saure Reaction an. Nach beendigter Zersetzung erscheint sie trüb von ausgeschiedenem Schwefel und wieder grün von überschüssigem Kupferchlorid. Sie wird, nachdem der Schwefel sich vollständig abgesetzt hat, filtrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es scheidet sich dann zuerst jenes Doppelsalz in kleinen, demantglänzenden, rhomboëdrischen Krystallen ab; später krystallisirt das oxysulfocyansaure Aethyloxyd in langen weissen Nadeln. Durch Umkrystallisiren der ersten Substanz aus heissem Alkohol kann sie leicht rein dargestellt werden. Obige Zersetzung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$3 \left( C_4H_5O . \left\{ \begin{matrix} COH_2N \\ CS_2 \end{matrix} \right. \right) + 4\,CuCl = 2\,(C_4H_5O . \left\{ \begin{matrix} CO,H_2N \\ CS_2 \end{matrix} \right. + Cu_2Cl) + (C_4H_5O . C_2NSO) + 2\,HCl + S.$$

Man kann jenes Doppelsalz auch dadurch hervorbringen, dass man zu einer wässerigen Lösung von sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd im Ueberschuss und dann Salzsäure hinzufügt, die sich in Kupferchlorid und Schwefelsäure umsetzen. Fast augenblicklich entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, woraus heisser Alkohol das Doppelsalz aufnimmt, welches dann beim Erkalten wieder auskrystallisirt.

Dasselbe ist in Wasser und kaltem Alkohol fast unlöslich, dagegen wird es von warmem Alkohol ziemlich leicht und zwar mit brauner Farbe gelöst. Durch Kochen dieser Flüssigkeit erleidet es eine partielle Zersetzung, in Folge deren Schwefelkupfer niederfällt. Aus der warm gesättigten alkoholischen Lösung krystallisirt beim Erkalten der grösste Theil der Verbindung in kleinen, glänzenden, weissen Rhomboëdern aus, welche sich sehr der Würfelform nähern. Auch in salzsäurehaltigen Flüssigkeiten löst es sich in beträchtlicher Menge auf, wird aber daraus durch Wasser oder durch Neutralisation der freien Säure fast vollständig wieder gefällt. Salzsäure scheint ihm sogar eine grössere Beständigkeit zu ertheilen; wenigstens zersetzt es sich in salzsaurer Lösung beim Kochen nicht so leicht als in der völlig neutralen.

Beim Erhitzen schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, die bei wenig höherer Temperatur in Aethylsulfhydrat, Schwefelkupfer und andere Producte zerfällt. — Salpetersäure löst und zersetzt es unter Abscheidung von Schwefel und Bildung von salpetriger Säure. Concentrirte Schwefelsäure entbindet daraus ein Gas und schlägt ein blaues, in Wasser

lösliches Pulver nieder. — Ammoniak färbt es blau, und löst einen Theil mit blauer Farbe. Beim Erhitzen wird diese Lösung schwarz. Kalilauge färbt es zuerst röthlich braun, später schwarz unter Ammoniak-Entwickelung. Schwefelwasserstoff verwandelt es in Schwefelkupfer, Salzsäure und sulfocarbaminsaures Aethyloxyd.

2) Die Verbindung: $2\left(C_4H_5O\cdot\left\{\begin{matrix}CO,H_2N\\CS_2\end{matrix}\right.\right) + Cu_2Cl$, welche auf die gleiche Menge Kupferchlorür die doppelte Menge sulfocarbaminsaures Aethyloxyd enthält, wie die vorige Substanz, entsteht, wenn man eine alkoholische Lösung der letzteren mit etwas mehr als 1 Aeq. sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd versetzt, und der freiwilligen Verdunstung überlässt, oder indem man zu einer alkoholischen Lösung von sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd nur so lange weingeistiges Kupferchlorid in kleinen Portionen fügt, bis ein hineinfallender Tropfen des letzteren eine schwach röthliche, langsam verschwindende Färbung verursacht. Die von dem hierbei frei werdenden Schwefel abgegossene Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen über Schwefelsäure obige Verbindung als weisse, glänzende, schiefe rhombische Tafeln, die beim Aufbewahren matt und emailartig werden. Aus einer sehr concentrirten alkoholischen Lösung schiesst sie in grossen sechsseitigen Säulen an. Sie ist im Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich. Beim Erwärmen schmilzt sie zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Im Uebrigen verhält sie sich ähnlich wie die vorige Verbindung.

3) Die Verbindung: $3\left(C_4H_5O\cdot\left\{\begin{matrix}CO,H_2N\\CS_2\end{matrix}\right.\right) + Cu_2Cl$ entsteht, wenn man das Doppelsalz 1) mit sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd, und zwar in dem Verhältniss von 1 At. des ersteren mit 2 At. des letzteren, zusammen in Alkohol löst und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Sie schiesst in grossen zusammengewachsenen Ksystallen an, deren Grundform eine schiefe rhombische Pyramide ist. Dieselben werden beim Aufbewahren matt und porzellanartig. Von den beiden vorigen Doppelsalzen unterscheidet sich dieses wesentlich dadurch, dass es in kaltem Alkohol löslich ist und dass seine alkoholische Lösung ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzt werden kann.

4) Die Verbindung: $4\left(C_4H_5O\cdot\left\{\begin{matrix}CO,H_2N\\CS_2\end{matrix}\right.\right) + Cu_2Cl$ erzeugt sich wie die vorige, wenn man das Doppelsalz 1) mit 3 bis 4 Aeq. sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd in Alkohol löst und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlässt. Sie krystallisirt in grossen wasserhellen Rhomben von sehr complicirter Form; ist etwas in Wasser löslich und in Alkohol, auch im kalten, viel leichter löslich als eins der früheren Doppelsalze.

Wie mit Kupferchlorür verbindet sich das sulfocarbaminsaure Aethyloxyd auch mit Kupferjodür in denselben vier verschiedenen Verhältnissen, zu ähnlichen Doppelsalzen, von denen

die Verbindung: $2\left(C_4H_5O.\begin{cases}CO,H_2N\\CS_2\end{cases}\right) + Cu_2J$ genauer bekannt ist. Man erhält dieselbe, wenn man eine heisse alkoholische Lösung des aus 1 At. Kupferchlorür und 3 At. sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd bestehenden Doppelsalzes mit einer warmen Jodkaliumlösung mischt, und die Flüssigkeit von dem entstandenen geringen Niederschlage abfiltrirt. Sie scheidet sich dann beim Erkalten in concentrisch gruppirten Nadeln ab. Durch weiteres Verdunsten der Mutterlauge bekommt man grosse blätterige Krystalle; diese sind eine Verbindung von 1 At. Kupferjodür mit 3 At. sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd; zuletzt krystallisiren sulfocarbaminsaures Aethyloxyd und Chlorkalium aus.

Das erstere Doppelsalz ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol sehr leicht löslich. Letztere Lösung zersetzt sich beim Sieden in Kupferjodür, welches sich absetzt und sulfocarbaminsaures Aethyloxyd, die sich nach dem Erkalten der Flüssigkeit bald wieder vereinigen. Nach längerem Aufbewahren, selbst in luftdicht verschlossenen Gefässen färbt es sich grün und giebt Aethylsulfhydrat aus.

Ein Doppelsalz von 1 At. sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd und 10 At. Kupferrhodanür, $C_4H_5O.\begin{cases}CO,H_2N\\CS_2\end{cases} + 10(Cu_2.C_2NS_2)$, setzt sich als krystallinischer Niederschlag ab, wenn man eine alkoholische Lösung des Doppelsalzes von 2 At. sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd mit 1 At. Kupferchlorür, mit Kaliumrhodanür versetzt. Es ist in kaltem Wasser und Alkohol unlöslich und giebt bei 200°C., ohne zu schmelzen, kleine Mengen von Aethylsulfhydrat aus. Lässt man jenen Niederschlag mehrere Tage mit der Mutterlauge in Berührung, so nimmt er noch mehr sulfocarbaminsaures Aethyloxyd auf und man erhält so verschiedene Doppelsalze, deren Zusammensetzung von der Zeitdauer ihres Zusammenseins mit der Mutterlauge, wie von der Concentration derselben abhängig ist.

Aus einer warmen concentrirten alkoholischen Lösung der Verbindung $3\left(C_4H_5O.\begin{cases}CO,H_2N\\CS_2\end{cases}\right) + Cu_2Cl$ scheidet sich auf Zusatz von Kaliumrhodanür nach dem Erkalten das Doppelsalz $2\left(C_4H_5O.\begin{cases}CO,H_2N\\CS_2\end{cases}\right) + 3(Cu_2.C_2NS_2)$ in kleinen weissen Tafeln ab, die, wenn man sie mehrere Tage in der Mutterlauge liegen lässt, sich vergrössern, gelblich werden und dann aus $C_4H_5O.\begin{cases}CO,H_2N\\CS_2\end{cases} + Cu_2.C_2NS_2$ bestehen.

Sulfocarbaminsaures Aethyloxyd mit Platinchlorid und Platinchlorür, $(C_4H_5O.\begin{cases}CO,H_2N\\CS_2\end{cases} + PtCl_2) + (C_4H_5O.\begin{cases}CO,H_2N\\CS_2\end{cases} + PtCl)$, entsteht nach Debus, wenn eine weingeistige Lösung von sulfocarbaminsaurem Aethyloxyd mit Platinchlorid versetzt wird; es scheidet sich dann nach einigen Minuten als gelber krystallinischer Niederschlag aus. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt hernach noch mehr davon als krystalli-

nische Blättchen ab. Die letzte Krystallisation ist mit einem dunkelbraunen Körper, wahrscheinlich Schwefelplatin verunreinigt. Die sehr gefärbte Mutterlauge enthält freie Salzsäure, welche beim Eindampfen unter Ausscheidung eines braunen flüchtigen Oeles entweicht. Als Rückstand bleibt Schwefelplatin und Salmiak.

Obiges Doppelsalz, dessen Bildungsweise complicirterer Natur zu sein scheint, ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, wird von Kali, Salpetersäure und Salzsäure nicht verändert. Auch concentrirte warme Schwefelsäure wirkt wenig darauf ein. Von Königswasser wird es leicht gelöst. Beim Erhitzen auf 120° C. erleidet es eine Zersetzung unter Ausgabe eines stinkenden Oeles.

## Oxysulfocyansaures Aethyloxyd.

Mit diesem Namen hat Debus den Aether belegt, welcher sich durch Einwirkung von salpetriger Säure auf sulfocarbaminsaures Aethyloxyd bildet, und welcher die Elemente des cyansauren Aethyloxyds plus ein Atom Schwefel enthält.

Zusammensetzung: $C_4H_5O \,.\, C_2N(OS)$. — Um diese flüchtige, feste, krystallinische Aetherart darzustellen, vertheilt man sulfocarbaminsaures Aethyloxyd in Wasser und leitet durch das Gemisch einen Strom salpetriger Säure. Zu Anfang schmilzt das sulfocarbaminsaure Aethyloxyd zu einer wasserhellen Flüssigkeit, die später gelb und schwerflüssiger wird und zuletzt eine Menge kleiner Krystalle absondert. Während dem entwickelt sich ein farbloses Gas (Stickoxydulgas?) und das Wasser färbt sich von überschüssiger salpetriger Säure blau. Wird darauf das mit Krystallen geschwängerte Oel, nachdem es mit Wasser gewaschen ist, mit Alkohol digerirt, so lösen sich darin die Krystalle auf und ein gelber ölartiger Körper, flüssiger Schwefel, bleibt zurück. Beim Verdampfen der alkoholischen Lösung krystallisirt das oxysulfocyansaure Aethyloxyd in der Form des Harnstoffs aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren kann es vollkommen rein erhalten werden. Seine Bildungsweise lässt sich durch folgende Gleichung erklären: $C_4H_5O \,.\, \left\{\begin{matrix} CO, H_2N \\ CS_2 \end{matrix}\right. + NO_3 = C_4H_5O \,.\, C_2N\,(OS) + 2\,HO + S + NO$. — Wie S. 225 erwähnt, bildet sich dieselbe Verbindung durch Einwirkung von Kupferchlorid auf sulfocarbaminsaures Aethyloxyd neben der Doppelverbindung des letzteren mit Kupferchlorür.

Das oxysulfocyansaure Aethyloxyd krystallisirt aus concentrirter alkoholischer Lösung in dünnen weissen prismatischen Säulen, aus verdünnter Lösung in dendritenartig an einander gereihten Nadeln. Es schmilzt unter 100° C. und erstarrt beim Erkalten strahlig krystallinisch wie Salpeter. Es ist in Alkohol und Wasser, in letzterem jedoch weniger leicht löslich. Seine Lösungen reagiren neutral. Durch höhere Temperatur wird es theilweise unverändert verflüchtigt, theilweise aber zersetzt unter Bildung von Schwefeläthyl. Beim Kochen seiner Lösun-

gen verflüchtigt es sich grösstentheils mit dem Wasser oder Alkoholdämpfen und setzt sich dabei in dem Hals der Retorte in langen prismatischen Nadeln ab.

Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht zerstört es unter Entbindung von salpetriger Säure; auch Salzsäure wirkt verändernd darauf ein. Durch anhaltendes Kochen mit Barytwasser wird es zerlegt, indem es zuerst einen starken ammoniakalischen Geruch (vielleicht von Aethylamin) ausgiebt; gleichzeitig scheidet sich kohlensaurer Baryt aus und die Lösung enthält dann unterschwefligsauren Baryt, durch Vereinigung des ursprünglich freiwerdenden Schwefels auf Baryt entstanden:

$$C_4H_5O \,.\, C_2N(OS) + 2\,BaO + 2\,HO = \left.\begin{matrix}C_4H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + 2\,(BaO \,.\, CO_2) + S.$$

Schwefelcyanbarium wird hierbei nicht gebildet.

## Aethylseleniet.

Einfach-Selenäthyl, Selenwasserstoffäther. — Von Löwig entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)Se$. — Es ist ein klares blassgelbes Liquidum von furchtbarem Geruch, schwerer als Wasser und damit nicht mischbar. Es ist entzündlich und verbrennt unter Ausstossung rother Selendämpfe. Quecksilberoxyd wird nicht davon verändert.

Diese Verbindung entsteht, nach Löwig, durch gelindes Erwärmen einer Mischung von gepulvertem Selenkalium und oxalsaurem Aethyloxyd. In reichlicherer Menge erhält man dieselbe durch rasche Destillation einer wässerigen Lösung von Selenkalium mit ätherschwefelsaurem Kali aus einer mit Kühlrohr versehenen Retorte. Das mit dem Wasser übergehende Selenäthyl ist jedoch nicht rein, sondern enthält noch Aethylselenhydrat beigemengt. — Das Selenkalium bereitet man, nach Joy, am einfachsten auf die Weise, dass man aus Seleneisen (durch Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen Selen und Eisenfeile in einer Glasretorte gewonnen) durch Uebergiessen mit Salzsäure Selenwasserstoff entwickelt, und zwar in einem Apparate, aus dem vorher alle atmosphärische Luft durch einen Strom von Wasserstoffgas ausgetrieben sein muss und der mit dem Wasserstoffentwickelungs-Apparate in Verbindung bleibt, um zuletzt alles Selenwasserstoffgas auszutreiben. Mit letzterem Gas wird eine Lösung von Kalihydrat in 4 Thln. Wasser gesättigt, und dadurch in Kaliumselenhydrat verwandelt, welches auf nachherigen Zusatz einer gleichen Menge Kalilösung Selenkalium giebt. Nach Joy bedarf man 1 Thl. Selen, 2 Thle. Kalihydrat und 4 Thle. ätherschwefelsaures Kali zur obigen Darstellung des Aethylseleniets.

Dasselbe löst sich in warmer mässig concentrirter Salpetersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas zu salpetersaurem Selenäthyloxyd, einem Salze, in welchem das Selenäthyl die Rolle eines einfachen Elements spielt. Die weiteren von Joy über die chemischen Eigenschaften

des Selenäthyls angestellten Versuche machen es unzweifelhaft, dass dieser Körper zu den sogenannten gepaarten Radicalen gehört, zu denen wir das Kakodyl, Stibäthyl, Acetyl u. a. rechnen. Die ausführlichere Beschreibung seiner Verbindung wird daher erst später gegeben.

Ein Aethyldiseliniet scheint ebenfalls zu existiren und einen Bestandtheil des bei der Destillation des rohen Aethylselenhydrats zurückbleibenden, schweren flüchtigen Oeles auszumachen.

## Aethylselenhydrat.

Aethylselenwasserstoff, Selenmercaptan. — Von Siemens entdeckt.

Zusammensetzung: $HSe \cdot C_4H_5Se$. — Diese dem Aethylsulfhydrat analoge Verbindung ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von höchst widrigem, an die Kakodylverbindungen erinnerndem Geruch, unlöslich im Wasser, in welchem es untersinkt, mit Alkohol mischbar. Sie siedet noch unter 100° C., ist leicht entzündlich und verbrennt mit intensiv blauer Flamme unter Verbreitung rother und weisser Dämpfe von Selen und seleniger Säure.

Sie entsteht durch Destillation einer wässerigen Lösung von Kaliumselenhydrat (dessen Darstellung S. 229 beschrieben ist) mit einer concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Kalk bei möglichst abgehaltenem Luftzutritt. Zuerst entweicht dabei Selenwasserstoff, später geht mit den Wasserdämpfen unreines Aethylselenhydrat als ölartiges Liquidum über. Dieses wird von der darüberstehenden Flüssigkeit getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Das flüchtigere Aethylselenhydrat destillirt zuerst über; die weniger flüchtigen Beimengungen scheinen aus einem Gemenge von einfach und zweifach Selenäthyl zu bestehen.

Das Aethylselenhydrat wird an der Luft leicht oxydirt und soll dabei allmälig in Aethyldiselenit übergehen. Gleich dem Schwefelwasserstoff und dem Aethylsulfhydrat verbindet es sich mit Quecksilberoxyd unter starker Wärmeentwickelung zu einem gelben, leicht schmelzbaren Körper, der in heissem Alkohol löslich ist und sich daraus beim Erkalten wieder amorph ausscheidet, wahrscheinlich Aethylseleniet-Quecksilber: $HgSe \cdot (C_4H_5)Se$. Durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Aethylselenhydrat zu Quecksilberchlorid erhält man dieselbe Substanz als dicken gelben Niederschlag. — In Dampfform über glühendes Kupfer geleitet, wird es unter Abscheidung von Kohle und krystallisirtem Selenkupfer zerstört, während flüchtige Kohlenwasserstoffe vom Geruche des Benzols sich verflüchtigen.

## Aethyltelluriet.

Tellurätbyl, Tellurwasserstoffäther. — Von Wöhler entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)Te$. — Es ist ein ölartiges, gelbrothes, mit Wasser nicht mischbares, darin untersinkendes Liquidum von höchst widrigem, dem des Schwefeläthyls ähnlichem, lange haftendem Geruch. Es siedet unter 100° C., ist entzündlich und verbrennt mit weisser, hellblau gesäumter, leuchtender Flamme, unter Ausgabe eines dicken Rauchs von telluriger Säure. Sein Gas besitzt eine intensiv gelbe Farbe und wirkt eingeathmet giftig.

Man stellt dasselbe, wie das Selenäthyl, durch Destillation von Tellurkalium mit einer concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Kali dar. Nach Wöhler bereitet man das Tellurkalium am besten durch Glühen von 1 Thl. Tellurpulver mit dem kohlehaltigen Rückstande von 10 Thln. verkohlten Weinsteins. Wegen der pyrophorischen Eigenschaft des so erhaltenen Tellurkaliums muss dies in einer Porzellanretorte geschehen, deren Hals mit einer langen rechtwinklig gebogenen Glasröhre versehen ist. Man erhält die Retorte mehrere Stunden lang, nämlich so lange noch Kohlenoxydgas entweicht, in Rothglühhitze und senkt schliesslich jenes Glasrohr in einen grossen, mit trockner Kohlensäure gefüllten Ballon, so dass sich der Retorteninhalt während des Erkaltens mit Kohlensäure füllt. Nach völligem Erkalten bringt man in die Retorte den grössten Theil der erforderlichen concentrirten Lösung von ätherschwefelsaurem Kali, die mit vorher ausgekochtem Wasser bereitet sein muss, verschliesst dieselbe sogleich wieder luftdicht und erwärmt sie längere Zeit unter häufigem Umschütteln auf circa 40° C. Man giesst alsdann den Inhalt der Retorte so rasch wie möglich in einen zuvor mit Kohlensäure gefüllten Kolben, leitet in die Porzellanretorte rasch von Neuem Kohlensäure und spült sie mit dem Rest der Lösung von ätherschwefelsaurem Kali aus, welche man, ehe man ausgiesst, wie zuvor gelinde darin erwärmt. Auf 1 Thl. angewandtes Tellur sind im Ganzen 3 — 4 Thle. festes ätherschwefelsaures Salz erforderlich.

Der Kolben, in dem sich nun die purpurrothe Mischung befindet, wird mit einem Kühlapparat verbunden und erhitzt, so dass die Masse fortwährend gelinde siedet. Er erfüllt sich dabei mit gelbem Telluräthylgas, welches, in dem Kühlrohr condensirt, mit dem Wasser in ölartigen Tropfen überdestillirt. Erst gegen Ende der Operation, wenn ohngefähr $^5/_6$ vom einfach Telluräthyl übergegangen sind, kommt noch etwas Aethylditelluriet, an seiner schwarzrothen Farbe leicht zu erkennen.

An der Luft, besonders unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, oxydirt sich das Aethyltelluriet sehr rasch und bedeckt sich mit einer weissen Haut von telluriger Säure; es ist deshalb schwierig, diesen Körper vollständig rein und trocken darzustellen. Unter Wasser lässt er sich un-

verändert aufbewahren. In seinem sonstigen Verhalten, namentlich auch gegen Salpetersäure, zeigt es grosse Aehnlichkeit mit dem Aethylseleniet, und ist wie dieses ein zusammengesetztes Radical, wovon bereits mehrere salzartige Verbindungen bekannt sind (vergl. Aethylseleniet S. 229).

Ein Aethylditelluriet, $(C_4H_5)Te_2$, bildet sich als schweres ölartiges Liquidum von intensiv rother Farbe und höchst widrigem Geruch, bei der Darstellung des einfach Telluräthyls, wie vorhin bemerkt, als Nebenproduct. In grösserer Menge hat Mallet es nebst einfach Telluräthyl erhalten durch Destillation von ätherschwefelsaurem Kali mit Kaliumtellurhydrat. Ein Aethyltellurhydrat entsteht hierbei nicht.

## Aethylwasserstoff.

Zusammensetzung: $(C_4H_5)H$. — Von Frankland entdeckt. Es ist ein farb- und geruchloses Gas, welches sich weder durch Erkältung bis — 18° C., noch durch einen Druck von 20 Atmosphären bei + 3° C. condensiren lässt. Im Wasser ist es fast unlöslich; Alkohol von 9° C. nimmt davon bei 665,5$^{mm}$ Druck 1,22 Volumen auf. Es verbrennt mit schwach bläulicher, nicht leuchtender Flamme und bedarf zur völligen Verbrennung das 3½fache Vol. Sauerstoff, wobei 2 Vol. Kohlensäure gebildet werden. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,075; es enthält demnach ½ Vol. Aethylgas und ½ Vol. Wasserstoff zu 1 Vol. ohne Condensation verbunden:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| ½ Vol. Aethyl . . . | 1,002 | oder | 1 Vol. Kohlendampf . . | 0,830 |
| ½ Vol. Wasserstoff . . | 0,035 | | 3 Vol. Wasserstoff . . . | 0,207 |
| 1 Vol. Aethylwasserst. | 1,037 | | 1 Vol. Aethylwasserstoff | 1,037. |

Der Aethylwasserstoff entsteht durch Zersetzung von Aethyljodür mittelst Zink bei Gegenwart von Wasser, wenn man dieselben in einer hermetisch verschlossenen und zuvor evacuirten Glasröhre einige Stunden lang einer Temperatur von über 150° C. aussetzt: $C_4H_5J + 2Zn + HO = (C_4H_5)H + ZnO . ZnJ$. Dies geschieht am besten in einer ähnlichen Glasröhre, wie S. 91 und 92 zur Darstellung des Aethyls beschrieben ist, nachdem man in dieselbe gleiche Theile Aethyljodür und Wasser mit überschüssigem fein granulirten Zink gebracht hat. Beim nachherigen Oeffnen der Spitze oberhalb des stark verengten Röhrentheils strömt das gebildete Aethylwasserstoff mit bedeutender Heftigkeit aus; das Zink findet sich mit Zinkoxyjodür bedeckt. Das Gas besitzt anfangs einen schwachen ätherartigen Geruch, der aber nach Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure völlig verschwindet.

Es bildet sich ebenfalls neben Aethyloxyd durch gleiche Behandlung von Jodäthyl, Zink und Alkohol; ferner durch Zersetzung von Zinkäthyl mittelst Wasser: $C_4H_5Zn + HO = (C_4H_5)H + ZnO$. — Wie S. 91 bemerkt, tritt es als secundäres Zersetzungsproduct bei der Bil-

dung von Aethylgas aus Aethyljodür und Zink, gemengt mit ölbildendem Gas, auf: $2(C_4H_5) = (C_4H_5)H + C_4H_4$. — Sehr wahrscheinlich ist das von Frankland und mir Methyl genannte Gas, welches durch Zerlegung von (wasserhaltigem) Cyanäthyl mittelst Kalium gewonnen wird, ebenfalls Aethylwasserstoff.

Das Aethylwasserstoffgas ist mit dem Methylgas isomer und stimmt auch in den meisten Punkten so nahe damit überein, dass es sich nur schwierig davon unterscheiden lässt. Wie dieses wird es weder von rauchender Schwefelsäure, noch von Antimonperchlorid absorbirt. Es hat ferner dasselbe specif. Gewicht, und zeigt auch gegen Wasser und Alkohol sehr ähnliche Löslichkeitsverhältnisse. Es unterscheidet sich jedoch vom Methyl wesentlich durch sein Verhalten gegen Chlor. Lässt man nämlich 1 Vol. Aethylwasserstoffgas mit 2 Vol. trocknen Chlorgases im Dunkeln sich mischen und setzt dann die Mischung dem Lichte aus, so erfolgt eine bedeutende Volumverminderung, indem das übrigbleibende Gas (reine Chlorwasserstoffsäure) nicht mehr als $^2/_3$ des ursprünglichen Volumens einnimmt. Dabei überziehen sich die Wände der Gefässe mit einer in Wasser unlöslichen ölartigen Flüssigkeit, welche demnach der Formel: $C_4H_4Cl_2$ entsprechend zusammengesetzt sein muss. In 1 Vol. Aethylwasserstoff sind nämlich enthalten 1 Vol. Kohlendampf und 3 Vol. Wasserstoffgas. Wird von diesen 3 Vol. Wasserstoff 1 Vol. durch ein gleiches Volumen Chlor substituirt, so resultirt daraus einerseits jene ölartige Verbindung: $C_4H_4Cl_2$, und die gebildete, das zweite Chlorvolumen enthaltende Chlorwasserstoffsäure erfüllt gerade die von den anfänglichen 3 Volumen übriggebliebenen 2 Gasvolumina. Ob jene flüssige Chlorverbindung mit dem Oel des ölbildenden Gases, dessen Zusammensetzung sie hat, identisch ist, oder, wie man eher vermuthen sollte, mit dem S. 185 beschriebenen ersten Producte der Einwirkung des Chlors auf Aethylchlorür, dem einfach Chloräthylchlorür: $C_4\left.{H_4 \atop Cl}\right\}Cl$, ist nicht festgestellt.

Methylgas, mit dem doppelten Volumen Chlorgas gemischt, erleidet ebenfalls eine Veränderung, indem sich ausser Chlorwasserstoff der Körper $C_2\left.{H_2 \atop Cl}\right\}$ bildet. Letzterer ist jedoch ein Gas und es findet daher keine Volumveränderung Statt.

Man sollte erwarten, dass das Product, welches durch Zersetzung gleicher Volumen Aethylwasserstoff und Chlorgas entsteht, Aethylchlorürgas sei [nämlich $(C_4H_5)H + 2Cl = (C_4H_5Cl) + HCl$]; allein obgleich sich hierbei ohne Condensation des gemischten Gasvolumens ein Gasgemisch bildet, welches zur Hälfte aus Chlorwasserstoff, zur anderen Hälfte aus einem chlorhaltigen Gase von der Zusammensetzung: $C_4H_5Cl$, besteht, so scheint letzteres doch nicht mit dem Aethylchlorür identisch zu sein, da es sich nur wenig in Alkohol löst, von dem das Aethylchlorür in grosser Menge aufgenommen wird.

# Methyl.

Zusammensetzung: $C_2H_3$. — Dieser Kohlenwasserstoff ist das Radical des Holzgeistes und der übrigen daraus abgeleiteten Methylverbindungen.

Das Methyl ist ein farb- und geruchloses Gas, in Wasser fast unlöslich und auch in Alkohol wenig löslich, durch eine Kälte von — 16° C. nicht condensirbar. Es brennt mit schwach bläulicher, nicht leuchtender Flamme, ähnlich wie Grubengas. Sein specif. Gewicht beträgt 1,0365, nämlich:

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Kohlendampf . . . . | 0,8292 |
| 3 Vol. Wasserstoff . . . . . | 0,2073 |
| 1 Vol. Methylgas . . . . . | 1,0365. |

Man kann dasselbe auf gleiche Weise, wie S. 91 ff. beschrieben, durch Zersetzung von Methyljodür mittelst Zink darstellen, indem man beide in einer starken, hermetisch verschlossenen Glasröhre eine Zeitlang einer Temperatur von 150° C. aussetzt. Dabei bilden sich Jodzink und Methyl, welches letztere zum Theil als Gas in der Röhre comprimirt ist, zum Theil mit dem Zink sich zu flüssigem Methylzink vereinigt. Beim Oeffnen der Röhre entweicht das freie Methylgas in reichlicher Menge und lässt sich dann über Wasser oder Quecksilber auffangen: $(C_2H_3)J + Zn = ZnJ + C_2H_3$.

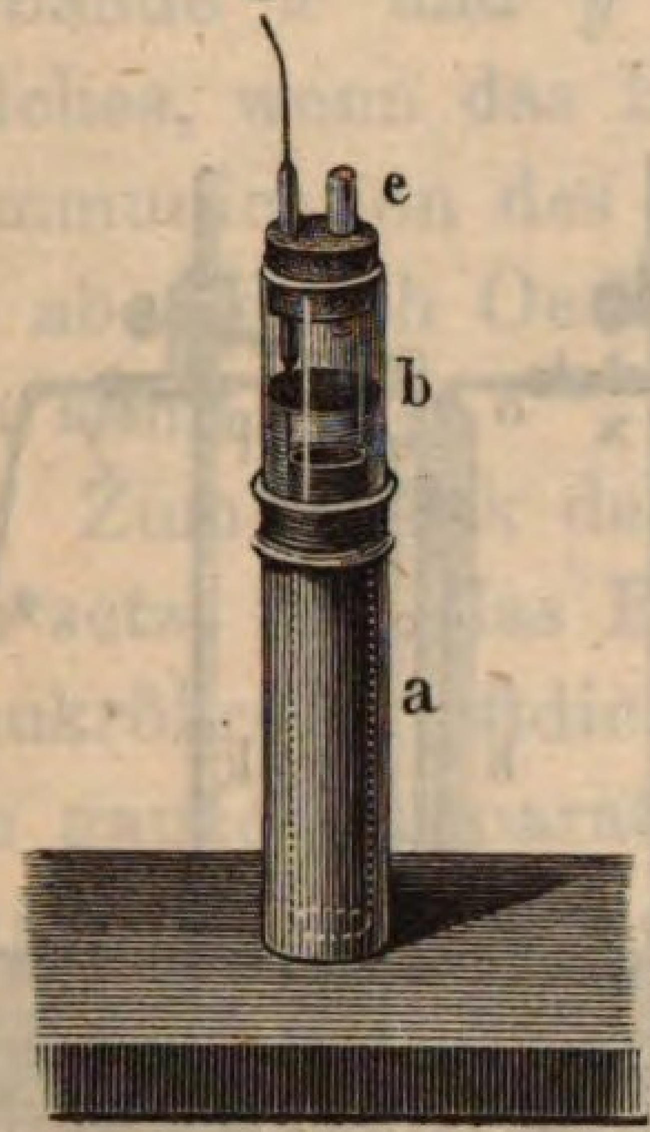
Dieses organische Radical wird auch durch Elektrolyse der Essigsäure erzeugt, wenn man den galvanischen Strom einer Bunsen'schen Kette von 4 Elementen durch eine ziemlich concentrirte Lösung von reinem (chlorfreiem) essigsauren Kali gehen lässt. Sind dabei die beiden Elektroden Platinplatten, so scheidet sich am — Pol Wasserstoff in reichlicher Menge ab, am + Pol entwickelt sich dagegen ein Gemenge von Methylgas und Kohlensäure, welche letztere zum Theil entweicht, zum Theil als kohlensaures Kali zurückbleibt. Sauerstoff tritt erst späterhin, wenn die Salzlösung an essigsaurem Kali ärmer und an kohlensaurem Kali reicher wird, am + Pole auf. Obige Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

$$\underbrace{KO.(C_2H_3)^\frown C_2,O_3}_{\text{essigsaures Kali}} + HO = \underbrace{C_2H_3}_{\text{Methyl.}} + CO_2 + KO.CO_2 + H.$$

Zur Darstellung des reinen Methyls auf letzterem Wege ist es nothwendig, die am + Pol auftretenden gasförmigen Producte von dem am anderen Pole frei werdenden Wasserstoff gesondert zu erhalten, da diese Gase, einmal gemengt, sich nicht mehr trennen lassen. Ich habe mich dazu folgender Vorrichtung bedient (Fig. 5). Auf eine runde poröse Thonzelle *a* wird ein an beiden Seiten offener kleiner Glascylinder *b*

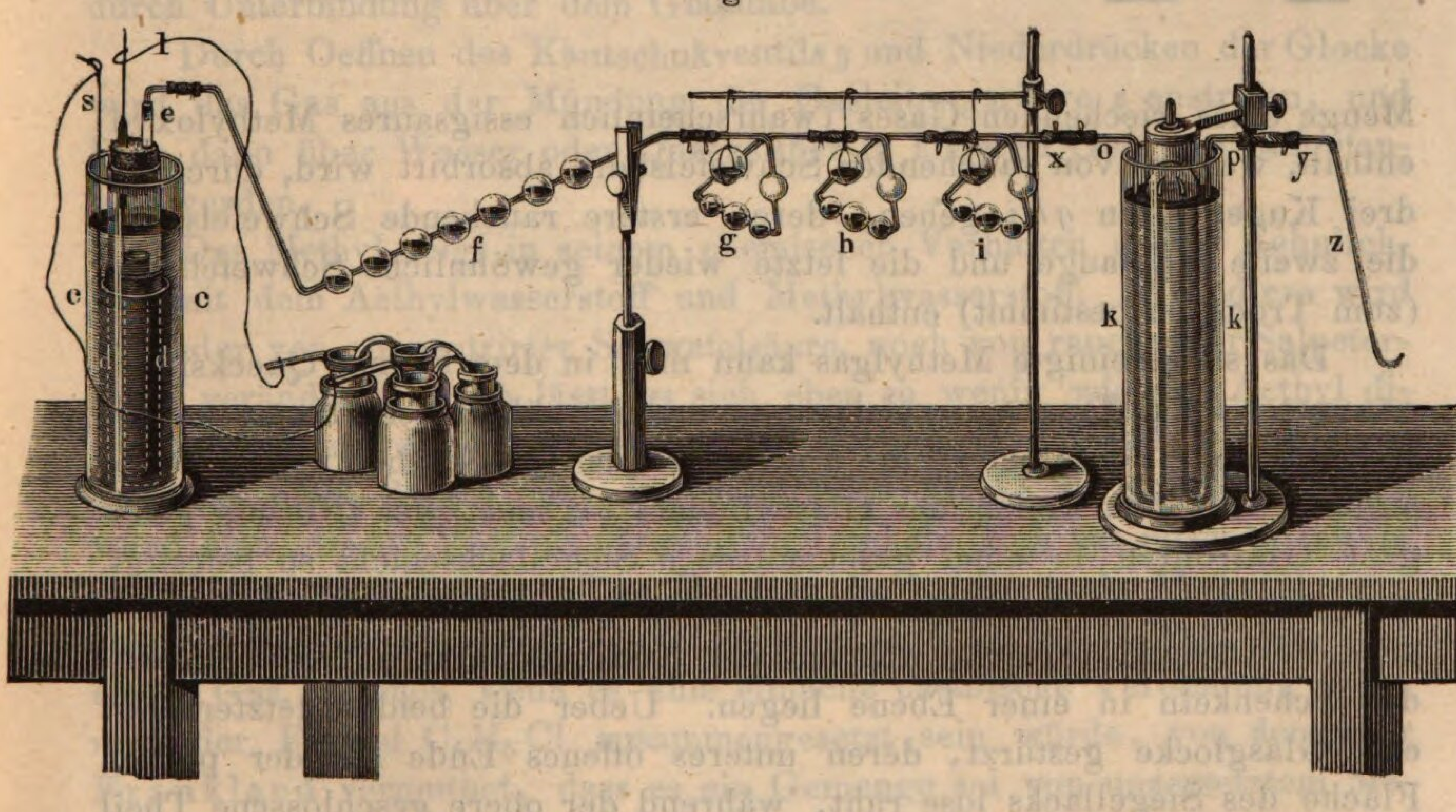
von gleichem Durchmesser durch einen fest umgelegten Kautschukstreifen luftdicht befestigt und der Glascylinder oben durch einen gut passenden Kork verschlossen. In dem Korke befindet sich, ebenfalls luftdicht (in einem dünnen Glasröhrchen mit Siegellack) eingekittet, ein starker Leitungsdraht von Platin, an welchem unten ein cylindrisch gebogenes Platinblech (als Elektrode) befestigt ist. Ausserdem umschliesst der Kork noch ein kurzes Glasrohr *e*, welches weit genug sein muss, um mittelst eines kleinen Körkchens ein engeres Gasleitungsrohr einzusetzen.

Fig. 5.




Diese ganze Vorrichtung steht in einem weiteren offenen Glascylinder *cc* (Fig. 6), darin von einem cylindrisch gebogenen Kupferblech (die andere Elektrode) umgeben, welches in den Draht *s* ausläuft. Beide Gefässe füllt man gleich hoch mit der Lösung des essigsauren Kalis, das

Fig. 6.

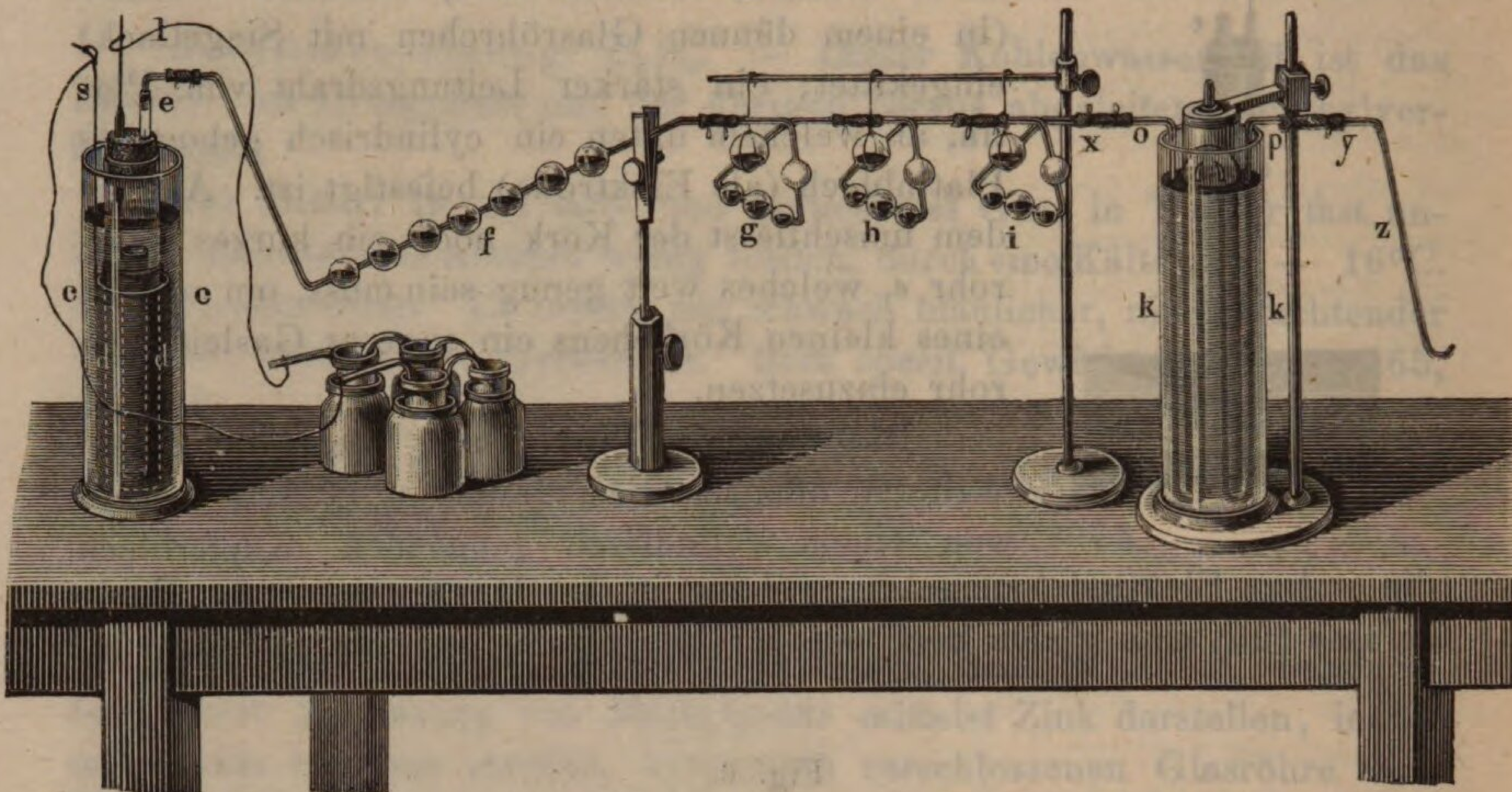



innere durch Eingiessen der Flüssigkeit mittelst eines kleinen Trichters in die Röhre *e*, und zwar so, dass die Flüssigkeitssäulen innen und aussen das Kautschukband um etwa zwei Zoll überragen.

Verbindet man nun den — Pol einer galvanischen Batterie von etwa vier Elementen durch metallische Leitung mit dem äusseren Kupfercylinder und den + Pol mit dem in den Draht *l* auslaufenden Platinblech, so wird an jenem reiner Wasserstoff, an diesem Kohlensäure und Methyl frei. Um letzteres von der beigemengten Kohlensäure zu trennen,

lässt man es durch den mit mässig concentrirter Kalilauge gefüllten Kugelapparat *f* streichen, und dann noch, da es ausserdem eine geringe

Fig. 7.




Menge eines riechenden Gases (wahrscheinlich essigsaures Methyloxyd) enthält, welches von rauchender Schwefelsäure absorbirt wird, durch die drei Kugelröhren *g h i* gehen, deren erstere rauchende Schwefelsäure, die zweite Kalilauge und die letzte wieder gewöhnliche Schwefelsäure (zum Trocknen bestimmt) enthält.

Das so gereinigte Methylgas kann man in dem kleinen Quecksilbergasometer *k k* auffangen, welches vor anderen ähnlichen Apparaten den Vortheil bietet, dass beim Füllen desselben das Quecksilber keinen Druck ausübt. Auf dem Boden des Glascylinders *k k* sind zwei Uförmig gebogene Glasröhren in einer geschmolzenen Siegellackschicht so befestigt, dass die beiden rechtwinklig nach aussen gebogenen Theile sich dicht an die Glaswand anlegen, und mit den beiden anderen aufrecht stehenden Schenkeln in einer Ebene liegen. Ueber die beiden letzteren ist eine Glasglocke gestürzt, deren unteres offenes Ende auf der platten Fläche des Siegellacks lose ruht, während der obere geschlossene Theil bis dicht über die Mündungen der davon umschlossenen Glasleitungsröhren reicht. Während die Glocke in dieser Stellung durch den Arm des Halters festgehalten wird, giesst man von oben Quecksilber ein (am besten durch einen mit langem engen Halse versehenen Trichter, der bis auf den Boden des Cylinders hinabreicht), und zwar so viel, dass die Spitzen der beiden in der inneren Glasglocke hinaufreichenden Gasleitungsröhren etwa noch $1/2$ Zoll darüber hervorragen. Dabei ist, wie überhaupt, Sorge zu tragen, dass kein Quecksilber in diese Röhren gelangt.

Um die beiden Gasleitungsröhren *o* und *p* nach Belieben schliessen und wieder öffnen zu können, liegt mitten in jedem der Kautschukverbände *x* und *y* ein kurzes Stück eines massiven Glasstäbchens, welches, wenn das Kautschukrohr darüber zusammengeschnürt wird, die Communication des im Gasometer befindlichen Gases mit aussen hemmt, die aber durch Oeffnen der Schnur eben so leicht wieder hergestellt werden kann.

Zum Zweck der Füllung des beschriebenen Gasometers mit Methylgas setzt man das Ende der Kugelröhre *i* in das offene Ende der Kautschukröhre *x* luftdicht ein, und lässt dann das Gas zuerst eine lange Zeit den ganzen Apparat durchstreichen, und ohne aufzufangen aus der Gasleitungsröhre *z* austreten. Wenn man annehmen darf, dass alle atmosphärische Luft aus dem Apparat durch Methylgas völlig verdrängt ist, unterbindet man die Kautschukröhre *y* über dem eingelegten massiven Glasstab und hebt die Glocke mit dem Arm des Halters in dem Maasse als ferner Gas in dieselbe einströmt, so dass die innere und äussere Quecksilbersäule immer im Niveau bleiben. Ist dieselbe auf diese Weise fast ganz mit Methylgas gefüllt, so hemmt man die fernere Gasentwickelung durch Unterbrechung des Stroms und verschliesst dann auch die Kautschukröhre *x* durch Unterbindung über dem Glasstabe.

Durch Oeffnen des Kautschukventils *y* und Niederdrücken der Glocke wird das Gas aus der Mündung der Gasleitungsröhre *z* austreten, und kann dann über Wasser oder Quecksilber in anderen Gefässen aufgefangen werden.

Das Methyl zeigt in seinem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit dem Aethylwasserstoff und Methylwasserstoff. Wie diese wird es weder von concentrirter Schwefelsäure, noch von rauchender Salpetersäure verändert. Auch lässt es sich eben so wenig wie das Aethyl direct mit Sauerstoff, Schwefel und Jod vereinigen. Chlorgas wirkt im Dunkeln nicht darauf ein; im zerstreuten Lichte verbinden sie sich, wenn man gleiche Volumina zuvor im Dunkeln sich hat mischen lassen, ohne Volumveränderung. Das Product ist jedoch nicht Methylchlorür, sondern besteht aus einem Gemenge gleicher Volumen Salzsäuregas und einem Gas, welches, wenn es eine einfache chemische Verbindung wäre, nach der Formel $C_4H_5Cl$ zusammengesetzt sein würde, von dem aber Frankland vermuthet, dass es ein Gemenge sei von unzersetztem Methyl und einem einfach gechlorten Methyl: $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.$. Letzteres Gas erhält man rein, wenn man 2 Vol. trocknes Chlorgas und 1 Vol. Methyl im Dunkeln mischt und dann dem Tageslichte aussetzt. Hierbei bilden sich ohne Volumenveränderung 2 Vol. Salzsäuregas und 1 Vol. jenes einfach gechlorten Methylgases. (Vergleiche Aethylwasserstoff, Verhalten gegen Chlor, Seite 233.)

## Methylverbindungen.

Wie die Aethylverbindungen aus dem Aethyloxydhydrat werden auch die des Methyls fast ohne Ausnahme aus dem Methyloxydhydrat gewonnen. In der Natur ist bis jetzt nur eine derselben, nämlich das salicylsaure Methyloxyd, gefunden, woraus der Hauptsache nach das flüchtige Oel der *Gaultheria procumbens* besteht.

### Methyloxydhydrat.

Syn.: Methylalkohol, Holzgeist, Holzalkohol, Pyroholzäther. Es wurde zuerst 1812 von Philipps Taylor im Holzessig beobachtet. Seine chemische Natur ist jedoch erst 1835 von Dumas und Peligot erkannt. Es findet sich unter den Producten der trocknen Destillation verschiedener vegetabilischer Substanzen, namentlich des Holzes, und macht den wesentlichen Bestandtheil des rohen Holzgeistes (auch Naphta genannt) aus.

Zusammensetzung: $(C_2 H_3) O . HO$. — Das reine Methyloxydhydrat ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum von eigenthümlichem kräftigen aromatischen Geruch und brennendem, nicht angenehmem Geschmack, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,818 bei 0° C., 0,807 bei 9° C. und 0,798 bei 20° C.; seine specifische Wärme ist 0,645 zwischen 43 und 23° C. Es siedet bei 65,5° C. (H. Kopp), und zeigt dabei in hohem Grade die Eigenschaft des Stossens, dem indess durch eingelegten Platindraht oder Quecksilber vorgebeugt werden kann. Man hat es durch keinen Kältegrad zum Erstarren bringen können. Seine Dampfdichte beträgt 1,12 (Dumas).

| | |
|---|---|
| $\frac{1}{2}$ Vol. Kohlendampf . . . | 0,415 |
| 2 Vol. Wasserstoff . . . . | 0,138 |
| $\frac{1}{2}$ Vol. Sauerstoff . . . . . | 0,554 |
| 1 Vol. Methylalkohol . . . | 1,107, |

oder 1 Vol. Methylalkohol besteht aus $\frac{1}{2}$ Vol. Methyloxyd und $\frac{1}{2}$ Vol. Wassergas, ohne Condensation verbunden:

| | |
|---|---|
| $\frac{1}{2}$ Vol. Methyloxyd . . . . | 0,795 |
| $\frac{1}{2}$ Vol. Wasserdampf . . . | 0,312 |
| 1 Vol. Methyloxydhydrat . | 1,107. |

Es ist leicht entzündlich und brennt mit schwach leuchtender, bläulicher Flamme.

Das Methyloxydhydrat findet sich in den sauren wässerigen Producten der trocknen Destillation des Holzes, dem rohen Holzessig, welche davon ohngefähr ein Procent enthalten. Um dasselbe daraus zu gewin-

nen, destillirt man von 100 Thln. rohem Holzessig gegen 10 Thle. ab, mischt das saure gelblich gefärbte Destillat, welches ausser freier Essigsäure noch essigsaures Ammoniak, essigsaures Methyloxyd und eine Menge flüchtiger Oele enthält, mit Aetzkalk, wodurch viel Ammoniak frei wird, destillirt darauf aus dem Wasserbade, und wiederholt diese Operation mit dem erhaltenen Destillat. Das Product dieser zweiten Rectification, welches ohngefähr bei 90° C. siedet, wird mit Schwefelsäure gesättigt, welche das freie Ammoniak bindet und ausserdem Theer daraus abscheidet, und dann einer neuen Rectification im Wasserbade unterworfen. Das Destillat, noch zweimal über ein gleiches Gewicht gebrannten und gepulverten Kalk rectificirt, liefert reines Methyloxydhydrat. Dumas und Peligot, welche obiges Verfahren vorschreiben, wandten 400 Litres rohen Holzessig an, und erhielten daraus ohngefähr 4 Litres reines Methyloxydhydrat.

Bei dieser Reinigung werden Essigsäure und ein Theil der flüchtigen Oele schon bei der ersten Behandlung mit Kalk gebunden. Ausserdem findet eine allmälige Zersetzung des essigsauren Methyloxyds in essigsauren Kalk und Methyloxydhydrat Statt. Der dem Holzgeist am hartnäckigsten folgende Kohlenwasserstoff, das Methol, bleibt bei den wiederholten Destillationen, theils in Folge seines höheren Siedepunkts in den Rückständen, theils wird dasselbe vom Kalk verharzt.

Das reine Methyloxydhydrat muss sich mit Wasser ohne Trübung in allen Verhältnissen mischen, darf sich an der Luft nicht färben, mit salpetersaurem Quecksilberoxydul keinen schwarzen Niederschlag geben, die Farbe der Reactionspapiere nicht verändern, und beim Verdunsten in der Hand keinen terpentinähnlichen Geruch (von Methol) hinterlassen.

Im chemisch reinen Zustande erhält man, nach Wöhler, das Methyloxydhydrat aus dem rohen käuflichen Holzgeist mittelst des oxalsauren Methyloxyds, dessen Krystallisationsfähigkeit die Trennung der Verunreinigungen gestattet. Man vermischt rohen Holzgeist allmälig und unter Vermeidung von Erhitzung mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, und destillirt das braune Gemisch in einer tubulirten Retorte über zwei Gewichtstheile saures oxalsaures Kali, nachdem man das Gemisch vor der Destillation etwa 24 Stunden lang hat stehen lassen. Es geht zuerst eine flüchtige brennbare Flüssigkeit über, und dann kommt schon in dem Halse der Retorte erstarrendes oxalsaures Methyloxyd. Man wechselt nun die Vorlage, und setzt die Destillation fort, so lange noch dieser Aether übergeht, den man durch gelindes Erwärmen aus dem Halse der Retorte ausfliessen lässt, zwischen Fliesspapier stark auspresst und über Schwefelsäure oder durch längeres Schmelzen von der geringen Menge anhängender flüchtiger Producte befreit. Man erhält ihn so unmittelbar vollkommen farblos. Die zuerst übergegangene brennbare Flüssigkeit enthält noch ziemlich viel oxalsaures Methyloxyd aufgelöst, welches durch Verdunsten in gelinder Wärme auskrystallisirt.

Um aus diesem oxalsauren Methyloxyd das Methyloxydhydrat zu bereiten, destillirt man es einfach mit Wasser, wobei Oxalsäure frei wird und Methyloxydhydrat mit Wasser übergeht, von dem es durch wiederholte Rectificationen über Aetzkalk befreit werden kann.

Ob beim Vermischen des Methyloxydhydrats mit Wasser, ähnlich wie beim Aethyloxydhydrat, Wärme frei wird, ist nicht angegeben. Dies ist jedoch anzunehmen, da Verdichtung erfolgt, welche bei einer Mischung von 1 At. Methyloxydhydrat und 3 At. Wasser am stärksten ist. Deville hat die specifischen Gewichte verschiedener Gemenge von Methyloxydhydrat und Wasser bei 9° C. ermittelt; seine Resultate finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt.

| Gehalt an Methyloxydhydrat in Gewichtsprocenten. | Specifische Gewichte. |
|---|---|
| 100 | 0,807 |
| 90 | 0,837 |
| 80 | 0,862 |
| 70 | 0,887 |
| 60 | 0,907 |
| 50 | 0,923 |
| 40 | 0,943 |
| 30 | 0,957 |
| 20 | 0,971 |
| 10 | 0,985 |
| 0 | 1,000 |

Diese Zahlen stimmen auffallend nahe mit den specifischen Gewichten der entsprechenden Mischungen von Aethyloxydhydrat und Wasser überein, was leicht erklärlich ist, da die specifischen Gewichte des absoluten Aethyloxydhydrats und Methyloxydhydrats nahezu dieselben sind, und auch die Verdichtungen, welche beide beim Vermischen mit Wasser erfahren, kaum merklich verschieden sind. Man kann deshalb auch die Seite 96 gegebene Tabelle über die Volumprocente Alkohol, welche im Weingeist von verschiedenen specifischen Gewichten enthalten sind, ohne Weiteres für die Bestimmung des Volumprocentgehalts von wässerigem Holzgeist an Methyloxydhydrat aus dem beobachteten specifischen Gewichte benutzen.

Das Verhalten des Methyloxydhydrats ist überhaupt dem des Aethyloxydhydrats so ähnlich, dass man für die meisten Zwecke Holzgeist statt des Alkohols anwenden kann. In England, wo der Spiritus in Folge der hohen Besteuerung, mehr als sechsmal so theuer ist wie in Deutschland, hat derselbe bereits eine ausgedehnte Anwendung gefunden. Auch in Deutschland fängt man an, ihn zu verschiedenen Zwecken, namentlich als Brennmaterial statt des Spiritus zu benutzen. Nur zu geistigen Getränken wird er niemals statt des Alkohols verwandt werden können, da er einen sehr verschiedenen, unangenehmen Geschmack besitzt.

Fast alle Stoffe, welche sich in Alkohol lösen, werden auch vom Holzgeist aufgenommen, so z. B. die Harze, weshalb sich letzterer vortrefflich zur Bereitung von Firnissen eignet; ferner Jod, die Alkalien und verschiedene Salze. In Alkohol unlösliche Salze, wie schwefelsaures und kohlensaures Kali, werden auch vom Holzgeist nicht gelöst.

Mit Chlorcalcium, welches er unter Wärmeentbindung in reichlicher Menge auflöst, bildet er eine krystallinische Verbindung, die sich beim Erkalten der gesättigten, syrupdicken Lösung in langen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln abscheidet, von der Zusammensetzung: $CaCl + 2 (C_2H_3O . HO)$ (Kane). Dieselbe zerfliesst an der Luft unter Verdunstung von Holzgeist. Für sich erhitzt, giebt sie erst über 100° C., aber nach voraufgegangener Verdünnung mit Wasser schon bei 100° C. Holzgeist aus. Man kann deshalb diese Verbindung benutzen, um das Methyloxydhydrat von den übrigen Beimengungen im rohen Holzgeist zu trennen. Auch mit zweifach Chlorzinn vereinigt sich der Holzgeist unter Freiwerden von viel Wärme zu einer granatrothen Lösung, die beim Erkalten zu einer aus farblosen Krystallen bestehenden Masse erstarrt.

Chlorcalcium, welches trotz seiner starken Affinität zum Wasser dem Methyloxydhydrat das Hydratwasser bei der Siedetemperatur des letzteren nicht zu entziehen vermag, macht daraus bei 250° C. Methyloxydgas frei. Ueber 300° C. erzeugt es daraus noch andere ölartige Verbindungen. Aehnlich verhält sich Chlorammonium. Ueber 300° C. mit Holzgeist in einer verschlossenen Röhre erhitzt, giebt es zur Bildung von chlorwasserstoffsauren Salzen verschiedener Methylamine Veranlassung.

Gepulverter, wasserfreier Baryt löst sich in wasserfreiem Holzgeist unter Erhitzung in reichlicher Menge auf. Die klare Lösung, im Vacuum verdunstet, lässt dann die Verbindung $BaO + C_2H_3O . HO$ krystallinisch zurück, welche sich an der Luft braun färbt. Durch Erhitzen lässt sich daraus das Methylhydrat nicht wieder unverändert abscheiden. — Auch die Lösungen von Kali- und Natronhydrat in Holzgeist bräunen sich an der Luft schnell.

Verwandlungen des Methyloxydhydrats. Das reine Methyloxydhydrat wird durch den Sauerstoff der Luft nicht verändert, wenn man es damit in einem lose geschlossenen Gefässe in Berührung lässt. Bringt man es aber mit Platinmohr in ein Luft enthaltendes Gefäss, so wird es allmälig zu Ameisensäure oxydirt. Holzgeist auf Platinmohr getropft, entflammt sogleich und verbrennt vollständig.

Trocknes Chlorgas wirkt, nach Dumas und Peligot, weniger energisch auf Methyloxydhydrat ein, als auf Alkohol. Unter sehr geringer Wärmeentbindung und Salzsäurebildung entstehen zwei chlorhaltige Flüssigkeiten von verschiedener Flüchtigkeit, welche übrigens nicht näher untersucht sind. Bouis hat das Verhalten des Holzgeistes gegen Chlor genauer studirt, doch scheint derselbe kein reines Methyloxydhydrat dazu verwandt zu haben, sondern einen Aceton enthaltenden Holzgeist. Die

von ihm gefundenen chlorhaltigen Producte sind wenigstens ihrer Zusammensetzung nach dem Aceton viel näher verwandt, als dem Holzgeist. Bouis fand, dass der von ihm benutzte Holzgeist trocknes Chlorgas im zerstreuten Lichte rasch absorbirte, sich dabei stark erhitzte und vorübergehend eine rosenrothe Farbe annahm, während Salzsäure und ein mit grüngesäumter Flamme brennendes Gas (vielleicht Methylchlorür), mit Kohlensäure gemengt, frei wurden. Nach längerer Einwirkung hatte sich auf dem Boden des Gefässes eine ölartige Schicht abgesetzt, aus der sich nach mehrstündiger Ruhe eine in Nadeln krystallisirende Verbindung abschied, die aber, bei noch länger fortgesetzter Einwirkung des Chlors im Sonnenlichte oder unter Erhitzung, vollständig wieder verschwanden. Das Endproduct war ein schweres ölartiges Liquidum von der Zusammensetzung $C_6 H_3 Cl_3 O_2$, welches aus der Luft rasch Feuchtigkeit aufnahm und damit fest wurde. — Jene in Nadeln krystallisirende Verbindung war unlöslich in Wasser aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Sie schmolz bei 50°, und fing bei 75° C. an zu sieden. Der Siedepunkt stieg jedoch fortwährend, was auf eine Zersetzung schliessen lässt. Bouis fand sie nach der Formel: $C_{10} H_{10} Cl_2 O_4$ zusammengesetzt. Mit Chlor im directen Sonnenlichte zusammengebracht, verwandelte sie sich in eine ölartige, erstickend riechende Flüssigkeit, deren Dampf die Augen stark reizte und auf der Haut schmerzhafte Blasen hervorbrachte. Sie bestand aus $C_6 H_2 Cl_4 O_2$. Aus der Luft nahm sie rasch Feuchtigkeit auf, und bildete damit farblose perlmutterglänzende Krystalle: $C_6 H_2 Cl_4 O_2 + 8 HO$, die sich in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösten, bei 35° C. schmolzen, und ohngefähr bei 90° C. siedeten. Durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure verloren sie die 8 Atome Wasser vollständig, und gingen wieder in die ölartige Verbindung $C_6 H_2 Cl_4 O_2$ über. Ob und in wie weit jene chlorhaltigen Producte mit dem Methyloxydhydrat zusammenhängen, bleibt durch fernere Versuche zu entscheiden.

Bei der Destillation des Methyloxydhydrats mit Chlorkalk wird dasselbe, wie der Alkohol, in Formylchlorid (Chloroform) verwandelt: $C_2 H_3 O . HO + 4 Cl = C_2 H Cl_3 + 2 HO + H Cl$. Vor allen anderen Substanzen, die Chloroform liefern, möchte der Holzgeist das beste und ergiebigste Material sein zur Bereitung dieses Körpers im Grossen. — Eine Lösung von Kalihydrat in wässerigem Holzgeist mit Jod oder Brom versetzt, bis sich die Flüssigkeit zu trüben beginnt, liefert Formyljodid und Formylbromid.

Wenn man gleiche Theile Holzgeist und Braunstein mit $1^1/_2$ Thln. Schwefelsäure, die mit dem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, in einer Retorte erhitzt, so erfolgt eine heftige Reaction, und es destillirt eine Flüssigkeit über, welche hauptsächlich aus Methylal, ameisensaurem Methyloxyd, unverändertem Holzgeist, Aldehyd (?) und Ameisensäure besteht. Das Destillat beginnt bei ohngefähr 40° C. zu sieden, der Kochpunkt steigt aber allmälig auf 70° — 80° C. Das Methylal ist in dem zuerst Uebergehenden enthalten, welches daher gesondert aufgefangen, dann

über Chlorcalcium getrocknet und mit eingesenktem Thermometer einer neuen fractionirten Destillation unterworfen wird. Dies wird so oft wiederholt, bis man ein constant bei 42° C. siedendes Product erhält. Dieses, das Methylal, ist eine farblose, durchdringend aromatisch riechende Flüssigkeit von der Zusammensetzung: $C_6 H_8 O_4$ (Malaguti). Es hat ein specifisches Gewicht von 0,855, siedet bei 42° C., ist in drei Theilen Wasser löslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, und kann aus der wässerigen Lösung durch Aetzkali oder durch Chlorcalcium wieder abgeschieden werden. Seine Dampfdichte beträgt 2,625.

Die Bildungsweise des Methylals lässt sich einfach so erklären, dass 3 At. Methyloxydhydrat und 2 At. Sauerstoff, 1 At. Methylal und 4 At. Wasser liefern: $3(C_2 H_3 O . HO) + 2 O = (C_6 H_8 O_4) + 4 HO$. Welches die näheren Bestandtheile des Methylals sind, oder überhaupt welcher Körperclasse dasselbe zuzuzählen ist, bleibt noch zu entscheiden. — Salpetersäure sowie eine Mischung von chromsaurem Kali und Schwefelsäure oxydiren es zu Ameisensäure. Chlor wirkt anfangs langsam darauf ein; nach längerer Zeit erfolgt aber eine lebhafte Reaction, wobei sich immer ein grosser Theil verflüchtigt, und das Methylal ist dann in einen ölartigen Körper verwandelt, der in Berührung mit Wasser allmälig in Kohlensesquichlorid und Ameisensäure zerfällt.

Was man früher mit dem Namen Formal, oder Formomethylal belegte, hat sich später als ein Gemenge von Methylal und ameisensaurem Methyloxyd kundgegeben, wie es bei der obigen Oxydation des Holzgeistes mittelst Braunstein und Schwefelsäure erhalten wird.

Mässig verdünnte Salpetersäure wirkt nur schwach auf Holzgeist ein. Concentrirte Säure bewirkt eine lebhafte Reaction. Unter Entbindung von salpetrigsauren Dämpfen wird dasselbe zu Ameisensäure oxydirt, zum Theil auch in salpetersaures Methyloxyd verwandelt. Die meisten unlöslichen Verbindungen, welche man durch Erhitzen von Holzgeist mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd oder Quecksilberoxyd erhält, sind nicht wie die aus Alkohol analog bereiteten Körper explosiv, sondern bestehen aus oxalsaurem Silber- und Quecksilberoxyd.

Mit concentrirter Schwefelsäure mischt sich der Holzgeist unter starker Wärmeentwickelung und verbindet sich grösstentheils damit zu Methyloxydschwefelsäure, die beim Erhitzen in Methyloxydgas, schwefelsaures Methyloxyd und freie Schwefelsäure zerfällt. Durch weiteres Erhitzen mit viel überschüssiger Schwefelsäure entstehen flüchtige Kohlenwasserstoffe, schweflige Säure und eine im Rückstande bleibende schwarze kohlenreiche Masse. — Wasserfreie Schwefelsäure löst sich im Holzgeist, ebenfalls unter starker Erhitzung, mit rothbrauner Farbe, die Lösung giebt bei der Destillation zuerst unveränderten Holzgeist, dann Methyloxyd und zuletzt, wenn die Temperatur auf etwa 185° C. gestiegen ist, flüchtige Kohlenwasserstoffe nebst schwefliger Säure.

Chlorkohlenoxydgas wird vom Holzgeist unter bedeutender Temperaturerhöhung aufgenommen, wobei sie sich in Chlorwasserstoffsäure und chlorkohlensaures Methyloxyd verwandeln.

Fluorbor wird vom Holzgeist in ziemlicher Menge gelöst, und verwandelt denselben beim Erhitzen in Folge von Wasserentziehung in Methyloxydgas. Fluorsilicium wird nur wenig davon absorbirt.

Wässeriger Holzgeist nimmt Chlorcyangas in reichlicher Menge auf. Wenn er damit gesättigt ist, beginnt plötzlich eine heftige Einwirkung, so dass die Flüssigkeit ins Sieden gelangt. Sie trübt sich dabei und scheidet Chlorammonium ab. Ausserdem wird carbaminsaures Methyloxyd erzeugt, welches gelöst bleibt: $C_2H_3O . HO + C_2NCl + 2HO = C_2H_3O . \left\{\begin{matrix} CO, H_2N \\ CO_2 \end{matrix}\right. + HCl$.

Natronkalk oder Kalikalk, wenn man ihn mit Holzgeist mengt und gelinde erhitzt, entbindet daraus viel Wasserstoff, und im Rückstande bleibt ameisensaures Natron: $C_2H_3O . HO + NaO . HO = NaO . C_2HO_3 + 4H$. Kalihydrat allein zerlegt den Holzgeist unter gleichen Verhältnissen in Wasserstoff und Oxalsäure: $C_2H_3O . HO + KO . HO = KO . C_2O_3 + 5H$.

Kalium und Natrium lösen sich im Holzgeist unter Wasserstoffentwickelung und geben damit Methyloxyd-Kali oder -Natron.

Gegen den galvanischen Strom verhält sich der Holzgeist ähnlich wie der Alkohol.

## Anhang.

Der käufliche Holzgeist ist wie schon oben bemerkt, ein Gemenge von Methyloxydhydrat mit verschiedenen anderen Körpern, essigsaurem Methyloxyd, Aceton, Lignon, und verschiedenen brenzlichen Oelen.

Mit dem Namen Lignon, auch Xylit und Formosal, hat man eine leicht bewegliche, angenehm ätherartig riechende flüchtige Flüssigkeit belegt, welche bei etwa 60° C. siedet, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar ist, und mit rothgelber nicht russender Flamme brennt. Seine Zusammensetzung wie sein chemisches Verhalten sind sehr wenig gekannt, und es ist mehr als wahrscheinlich, dass das, was man Lignon genannt hat, aus einem Gemenge verschiedener Körper, darunter vielleicht Aceton, besteht. Von verschiedenen Chemikern sind dafür die Formeln: $C_4H_5O_2$; $C_6H_7O_3$; $C_{10}H_{10}O_4$ und $C_{12}H_{12}O_5$ vorgeschlagen. Das Lignon, welches in einzelnen Sorten des käuflichen Holzgeistes so vorwalten soll, dass dieselben zum grössten Theile daraus bestehen, ist von Weidmann und Schweitzer auf folgende Weise daraus abgeschieden: Man sättigt den käuflichen Holzgeist mit Chlorcalcium, destillirt die Masse aus dem Wasserbade, und wiederholt diese Operation mit dem Destillate noch einige Mal, um das Methyloxydhydrat zu entfernen, welches vom Chlorcalcium zurückgehalten wird. Man destillirt her-

nach die Flüssigkeit für sich so lange, bis das Uebergehende anfängt sich mit Wasser zu trüben (durch den Gehalt an brenzlichen Oelen), und mengt dann das Destillat mit fein gepulvertem Chlorcalcium, mit dem es eine aufgequollene Masse nebst einer Flüssigkeit bildet, welche die fremden Beimengungen des Lignons enthält. Nach einigen Tagen lässt man auf einem Trichter das Flüssige ablaufen und destillirt den festen Rückstand im Wasserbade, worauf reines Lignon übergeht. Für dieses Lignon, welches also ebensowohl wie das Methyloxydhydrat sich mit Chlorcalcium zu einer festen Verbindung vereinigt, nehmen Weidmann und Schweitzer die Formel: $C_{12}H_{12}O_5$ an. Nach denselben muss dieses Lignon, wenn es rein und namentlich frei von Methyloxydhydrat ist, auf Zusatz von Kalihydrat sogleich weisse glänzende Blättchen eines besonderen Kalisalzes abscheiden. Auch darf es sich dabei nicht bräunen.

Mit den Namen Methol, angeblich $C_4H_3$; Xylitöl, angeblich $C_{12}H_9O$; Xylitharz, angeblich $C_{24}H_{18}O_3$; Xylitnaphta, angeblich $C_{12}H_{12}O_3$; Mesit, angeblich $C_6H_6O_2$; Mesiten, angeblich $C_6H_6O_3$, sind verschiedene sehr mangelhaft untersuchte Producte der Einwirkung von Schwefelsäure auf Lignon belegt, wahrscheinlich auch, wie das Lignon selbst, Gemenge differenter Substanzen. Einige derselben sollen auch im rohen Holzgeist vorkommen.

## Methyloxyd.

Syn. Methyläther, Holzäther, Methylenhydrat.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)O$. Es ist isomer dem Aethyloxydhydrat: $C_4H_6O_2$, mit welchem es auch in Dampfform das gleiche specifische Gewicht hat.

Es ist ein farbloses, angenehm ätherartig riechendes Gas, welches, bis — 16° C. abgekühlt, seinen Aggregatzustand nicht ändert. Wasser absorbirt es in beträchtlicher Menge, bei + 18° C. etwa das 37fache seines Volumens, und erhält dadurch einen ätherischen Geruch und pfefferartigen Geschmack. Alkohol und Holzgeist nehmen noch mehr davon auf. Auch gewöhnliche Schwefelsäure absorbirt es in reichlicher Menge, lässt es aber beim nachherigen Vermischen mit Wasser zum grössten Theile wieder fahren.

Sein specifisches Gewicht beträgt 1,617 (Dumas und Peligot). Es enthält 1 Vol. Methyl und 1/2 Vol. Sauerstoff zu 1 Vol. condensirt:

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Methyl . . . . . | 1,037 |
| 1/2 Vol. Sauerstoff . . . . | 0,554 |
| 1 Vol. Methyloxydgas . . | 1,591. |

Es brennt mit schwach leuchtender Flamme, ähnlich wie Alkohol. Zur vollständigen Verbrennung bedarf es 3 Vol. Sauerstoff, die damit ausser Wasser 2 Vol. Kohlensäure erzeugen.

Die Darstellung des Methyloxyds aus Holzgeist ist der des Aethers aus Alkohol analog. Man erhält es durch Destillation eines Gemisches

aus 1 Thl. Methyloxydhydrat und 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Die Mischung färbt sich beim Erhitzen braun und zuletzt schwarz, ohne jedoch stark zu schäumen. Das während dem entweichende Gas enthält ausser Methyloxyd noch Kohlensäure und schweflige Säure, von denen man ersteres durch eingebrachte Stücke von Kalihydrat befreien kann. Da es von Wasser in grosser Menge absorbirt wird, muss es über Quecksilber aufgefangen werden. Nach Kane leitet man das Gas, um jene Beimengungen zu entfernen, zuerst durch Kalkmilch und dann in kaltes, frisch ausgekochtes Wasser. Wenn man letzteres, nachdem es mit Methyloxydgas gesättigt ist, erhitzt, so entweicht das aufgelöste Gas wieder und ist dann völlig rein. Um es von dem darin abgedunsteten Wassergas zu befreien, lässt man es noch durch eine Chlorcalciumröhre gehen. — Die obige Bildungsweise des Methyloxyds beruht entweder einfach auf einer blossen Wasserentziehung des Methyloxydhydrats durch Schwefelsäure, oder es entsteht, was wahrscheinlicher ist, zuerst Methyloxydschwefelsäure, die dann beim stärkeren Erhitzen in freies Methyloxyd und Schwefelsäurehydrat zerfällt (vergl. den Aetherbildungsprocess S. 106).

Bei der Elektrolyse einer wässerigen Lösung von neutralem bernsteinsauren Kali durch 4 Bunsen'sche Elemente habe ich beobachtet, dass am + Pol ein Gemenge von Methyloxydgas und Kohlensäure entbunden wird, welches nach Absorption der Kohlensäure durch Kalilauge chemisch reines Methyloxyd hinterlässt.

Verwandlungen des Methyloxyds. Schwach erhitzter Kalikalk oxydirt das Methyloxyd, wenn man es in langsamem Strome über jenen leitet, unter Wasserstoffentwickelung zunächst in Ameisensäure; durch stärkeres Erhitzen erleidet das gebildete ameisensaure Kali abermals unter Entbindung von Wasserstoff eine weitere Zersetzung in kohlensaures Salz: $C_2H_3O + KO.2HO = KO.C_2HO_3 + 4H$ und $KO.C_2HO_3 + KO.HO = 2(KO.CO_2) + 2H$.

Wasserfreie Schwefelsäure absorbirt das Methyloxyd und verbindet sich damit direct zu schwefelsaurem Methyloxyd.

Chlorgas, wenn man es sorgfältig mit reinem Methylgas mischt, wirkt so energisch darauf ein, dass leicht eine Entzündung und Explosion erfolgt. Um diesem vorzubeugen, leitet man, nach Regnault, die beiden vollkommen getrockneten Gase bei zerstreutem Licht in einen mit Luft gefüllten grossen Ballon, wie er S. 185 abgebildet ist, und zwar so, dass die Mündungen der beiden Gasleitungsröhren möglichst weit von einander abstehen, damit die Gase in (mit Luft) verdünntem Zustande sich mengen. Es dauert dann längere Zeit, oft eine Stunde, ehe eine sichtbare Reaction erfolgt, d. h. ehe sich die Wände des Ballons mit einer dünnen Schicht einer tropfbaren Flüssigkeit bekleiden und Salzsäuredämpfe auftreten. Von diesem Moment an ist Sorge zu tragen, dass das Methyloxydgas im Ueberschuss zuströmt. Ueberhaupt dürfen beide Gase nur langsam in den Ballon eintreten. Ist der Process einmal eingeleitet,

so geht er bei Beobachtung jener Vorsichtsmaassregeln, unter reichlicher Entbindung von Salzsäuredämpfen, ruhig weiter von Statten, während das gebildete flüssige Product in das unterstehende Gefäss abtropft.

Dieses Liquidum hat die Zusammensetzung $C_2H_2ClO$, und kann demnach als Methyloxyd betrachtet werden, worin ein Wasserstoffatom durch Chlor vertreten ist: $C_2 \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} O$. Nach Analogie des durch Einwirkung von Chlor auf Aethyloxyd zuerst entstehenden sogenannten Halbchloräthers (s. S. 114) könnte man es vielleicht auch als die Chlorwasserstoffsäureverbindung von dem freilich noch unbekannten Formyloxyd, nämlich als: $H^\frown C_2, O . HCl$ ansehen. Sein chemisches Verhalten ist noch zu wenig bekannt, um daraus auf seine Constitution einen Schluss zu ziehen.

Es ist in reinem Zustande farblos, dünnflüssig, besitzt einen starken, dem Chlorkohlenoxyd ähnlichen Geruch, und reizt die Augen zu Thränen. Sein Siedepunkt liegt ziemlich hoch, nämlich bei 105° C., bei welcher Temperatur es unverändert überdestillirt. Sein specifisches Gewicht beträgt bei 20° C. 1,315, seine Dampfdichte ohngefähr 4,0. Es raucht an feuchter Luft und wird von Wasser langsam aufgelöst, welches dadurch sauer wird. — Setzt man diesen Körper in einer mit trocknem Chlorgas gefüllten Flasche dem zerstreuten Tageslichte aus (directes Sonnenlicht bewirkt leicht eine Entzündung), so wird abermals ein Atom Wasserstoff durch Chlor ausgetauscht. Das dem vorigen sehr ähnliche Product hat die Zusammensetzung $C_2HCl_2O$ und könnte demnach als zweifach gechlortes Methyloxyd betrachtet werden. Wahrscheinlich gehört es aber der Formylreihe an und ist Formyloxybichlorid: $H^\frown C_2, (OCl_2)$. Seine Eigenschaften sollen später unter den Formylverbindungen beschrieben werden; es sei hier nur bemerkt, dass demselben durch Chlorgas, unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes, auch das letzte Wasserstoffatom entzogen werden kann, indem dann das sogenannte dreifach gechlorte Methyloxyd entsteht, welches aber noch weniger wie die vorige Verbindung der Methylreihe angehört.

## Verbindungen des Methyloxyds.

Von den zahlreichen Verbindungen, welche die Sauerstoffsäuren mit dem Methyloxyd eingehen, und in denen dieses die Rolle eines basischen Oxyds spielt, ist bis jetzt nur eine direct hervorgebracht worden, nämlich das schwefelsaure Methyloxyd. Jene besitzen eine überraschende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Aethyloxydverbindungen, und sind wie diese meist indifferente, flüchtige, mit Wasser nicht mischbare Substanzen. — Von der Verbindung des Methyloxyds mit Wasser, dem Methyloxydhydrat, ist anzunehmen, dass darin ersteres dem Wasser gegenüber sich mehr wie eine schwache Säure verhalte. Unzweifelhaft ist dies bei dem Methyloxyd - Kali, $KO . C_2H_3O$, und Methyloxyd-

Natron, $NaO . C_2H_3O$, der Fall, welche sich durch Behandlung von reinem Methyloxydhydrat unter Wasserstoffentwickelung bilden. Wenn man durch langsames Eintragen der Metallkugel und durch Abkühlung von aussen Sorge trägt, dass sich die Masse nicht zu sehr erhitzt, so erhält man farblose Lösungen, die beim Erkalten krystallinisch erstarren. Die Eigenschaften dieser Körper sind noch weniger genau geprüft, als die der entsprechenden Aethylverbindungen.

So wenig das Methyloxyd fähig ist, sich direct mit Wasser zu Methyloxydhydrat zu vereinigen, eben so wenig geht es unmittelbar eine Verbindung mit Aethyloxyd ein. Man erhält letztere jedoch leicht, wenn beide im *status nascens* zusammentreffen.

## Methyloxyd-Aethyloxyd.

Syn. Methyl-Aethylat oder Aethyl-Methylat; Vinomethilide; Threecarbon ether. — Von Williamson 1850 entdeckt, aber sehr unvollständig beschrieben. Zusammensetzung: $C_2H_3O . C_4H_5O$.

Es ist eine sehr flüchtige, bei mittlerer Lufttemperatur gasförmige Aetherart, welche schon bei + 11⁰ C. siedet. Es besitzt einen eigenthümlich ätherartigen Geruch, jedoch sehr verschieden von dem des Aethyloxyds, und ist, wie dieses, in Wasser nur wenig löslich. Durch die Alkalimetalle erleidet es bei gewöhnlicher Temperatur keine Veränderung. Seine Dampfdichte beträgt 2,158 (Williamson) und es enthält demnach $\frac{1}{2}$ Vol. Methyloxyd und $\frac{1}{2}$ Vol. Aethyloxyd, ohne Condensation zu 1 Volumen verbunden:

| | |
|---|---|
| $\frac{1}{2}$ Vol. Methyloxyd . . . . . . | 0,796 |
| $\frac{1}{2}$ Vol. Aethyloxyd . . . . . . | 1,279 |
| 1 Vol. Methyloxyd-Aethyloxyd . . | 2,075. |

Das Methyloxyd-Aethyloxyd bildet sich durch wechselseitige Zersetzung von Methyloxyd-Natron und Aethyljodür, unter Abscheidung von Jodnatrium: $NO . C_2H_3O + (C_4H_5)J = C_2H_3O . C_4H_5O + NaJ$, oder auch aus Aethyloxyd-Natron und Methyljodür. Man mischt in einer Retorte Methyloxyd-Natron (auf dieselbe Weise bereitet, wie S. 115 vom Aethyloxyd-Kali angegeben) mit einer dem angewandten Natrium äquivalenten Menge Aethyljodür. Beim gelinden Erhitzen findet obige Zersetzung Statt, und das sehr flüchtige Methyloxyd-Aethyloxyd, noch mit etwas Methyloxydhydrat und Aethyljodür verunreinigt, geht durch einen mit Wasser von 0⁰ C. gefüllten Kühlapparat in die Vorlage über, welche mit einer starken Kältemischung umgeben sein muss. Um jene Beimengungen zu entfernen, versetzt man das Destillat mit Kalium und erwärmt, wobei der Apparat so eingerichtet sein muss, dass die sich verflüchtigenden Producte, condensirt, immer wieder zurückfliessen. Das Kalium verwandelt sich mit dem Methyloxydhydrat in Methyloxyd-Kali, welches zum Theil mit dem vorhandenen Jodäthyl sich wieder in der oben angegebenen Weise zerlegt. Erst wenn diese Einwirkung voll-

ständig beendigt ist, destillirt man das Methyloxyd-Aethyloxyd von den nicht flüchtigen Producten in eine auf — 16⁰ C. abgekühlte Vorlage ab, die alsdann am besten sogleich hermetisch verschlossen wird.

Nach Chancel gewinnt man dieselbe Verbindung durch trockne Destillation von entwässertem methyloxyd-schwefelsauren Kali mit Aethyloxyd-Kali: $(KO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3) + (KO . C_4H_5O) = (C_2H_3O . C_4H_5O) + 2 (KO . SO_3)$. — Das Ergebniss der Versuche, welche Williamson über die Wirkung der Schwefelsäure auf eine Mischung von Aethyloxydhydrat und Amyloxydhydrat angestellt hat (s. Aethyloxyd - Amyloxyd), lässt vermuthen, dass das Methyloxyd-Aethyloxyd sich auch durch Destillation des Gemenges von Aethyloxydhydrat und Methyloxydhydrat mit Schwefelsäure bildet.

## Schwefelsaures Methyloxyd.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . SO_3$. — Es ist ein farbloser, ölartiger, mit Wasser nicht mischbarer Körper von knoblauchartigem Geruch, hat bei 22° C. ein specifisches Gewicht von 1,324, siedet bei 188° C. und destillirt unverändert über. Seine Dampfdichte beträgt 4,565 (Dumas und Peligot).

Man erhält diesen Aether unmittelbar durch Zusammenbringen von wasserfreier Schwefelsäure und Methyloxydgas, welches davon absorbirt wird, oder besser durch Destillation einer Mischung von 1 Thl. Holzgeist und 8 — 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Sobald das Sieden beginnt, geht das schwefelsaure Methyloxyd als schwere ölige Flüssigkeit, gemengt mit einem dünnflüssigeren Liquidum, in die Vorlage über. Die saure Mischung muss fortwährend in gelindem Sieden erhalten werden; man kann dann die Destillation gegen das Ende stärker treiben, ohne dass Aufblähen stattfindet. Die Menge des im Verlauf der Destillation übergegangenen schwefelsauren Aethyloxyds ist der des angewandten Holzgeistes ohngefähr gleich. Von der mit ihm zugleich übergegangenen Flüssigkeit kann man es durch Abgiessen trennen, und reinigt es dann weiter durch Schütteln zuerst mit wenig Wasser, sonach mit Chlorcalcium und zuletzt durch wiederholte Rectification über wasserfreien Baryt, um die Beimengungen von Schwefelsäure, schwefliger Säure, Wasser und Holzgeist zu entfernen. Es ist zweckmässig, das Product noch einige Zeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure und Aetzkali zu stellen, damit die letzten Spuren von schwefliger Säure und Holzgeist daraus verdunsten.

Es ist bemerkenswerth, dass der wasserfreie Baryt das schwefelsaure Methyloxyd selbst bei der Siedetemperatur desselben nicht verändert, während wasserhaltiger Baryt und wässerige Kalilauge es unter Wärmeentwickelung schnell in methyloxydschwefelsaures Salz und Holzgeist zersetzen. Die nämliche Umwandlung bewirkt siedendes Wasser. Von kaltem Wasser wird es nur langsam angegriffen. Ammoniakgas wird vom schwefelsauren Methyloxyd unter starker Erhitzung absorbirt, auch

mit flüssigem Ammoniak erhitzt es sich aufs Heftigste, und verwandelt sich damit in ein im Wasser lösliches Salz, welches beim Abdampfen im Vacuum in sehr schönen, breiten, durchsichtigen Blättern anschiesst. Dieselben sind äusserst zerfliesslich. Seine Zusammensetzung ist unbekannt. Vielleicht ist es aminschwefelsaures Methyloxyd: $C_2H_3O \, . \left\{ \begin{matrix} SO_2, H_2N \\ SO_3 \end{matrix} \right.$, (Sulfomethylan).

Mit Hülfe des schwefelsauren Methyloxyds lassen sich viele andere analog zusammengesetzte flüchtige Methyläther mit Leichtigkeit darstellen. Man braucht es nur mit Chlornatrium, Fluorkalium, Cyanquecksilber oder benzoësaurem Kali u. s. w. in einer Retorte zu erhitzen, um Methylchlorür, -fluorür, -cyanür oder benzoësaures Methyloxyd zu erhalten.

## Methyloxydschwefelsäure.

Syn. Schwefelmethylensäure, saures schwefelsaures Methylen. Zusammensetzung: $HO \, . \, SO_3 + C_2H_3O \, . \, SO_3$. — Diese Doppelverbindung von schwefelsaurem Methyloxyd und Schwefelsäurehydrat, dessen Hydratwasser sich leicht durch stärkere Basen austauschen lässt, ist der Aethyloxydschwefelsäure vollkommen analog zusammengesetzt. Auch hinsichtlich ihrer Bildungsweise, sowie in ihrem chemischen Verhalten stimmt sie mit jener sehr nahe überein.

Sie bildet sich beim Vermischen von 1 Thl. Holzgeist mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, wobei starke Erhitzung stattfindet. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt dann obige Säure zuweilen aus. Um sie rein zu erhalten, neutralisirt man die zuvor mit Wasser verdünnte Mischung am besten mit kohlensaurem Baryt, concentrirt die vom gebildeten schwefelsauren Baryt abfiltrirte Salzlösung, methyloxydschwefelsauren Baryt, durch Abdampfen, und versetzt dieselbe hernach mit so viel verdünnter Schwefelsäure, als diese noch eine Trübung von schwefelsaurem Baryt hervorbringt. Die davon abfiltrirte saure Flüssigkeit, welche nun die freie Methyloxydschwefelsäure enthält, muss im Vacuum über Schwefelsäure weiter concentrirt werden. Wenn dieselbe Syrupconsistenz erlangt hat, krystallisirt jene Säure in Nadeln heraus.

Sie schmeckt und reagirt stark sauer, ist im Wasser sehr leicht löslich, weniger leicht in Alkohol. Sie ist äusserst leicht veränderlich und zersetzt sich im luftleeren Raume schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht unter Entbindung von schwefliger Säure. Mit allen Basen bildet sie lösliche Salze, deren wässerige Lösungen, gleich wie die der äthyloxydschwefelsauren Salze, Siedhitze ohne Zersetzung (in schwefelsaures Salz und Holzgeist) nicht vertragen. Man erhält sie am leichtesten durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsauren Metalloxyden.

Methyloxydschwefelsaures Kali, $KO \, . \, SO_3 + C_2H_3O \, . \, SO_3 + HO$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung nach dem Verdunsten in rhomboëdrischen, leicht zerfliesslichen Tafeln, die andererseits ihr Krystall-

wasser leicht, schon beim Trocknen über Schwefelsäure, verlieren. Man erhält dies Salz durch doppelte Zersetzung einer wässerigen Lösung von methyloxydschwefelsaurem Baryt mit schwefelsaurem Kali, und durch Abdampfen der Salzlösung bei gelinder Wärme. Man kann auch die durch Vermischen von Holzgeist und Schwefelsäure entstehende rohe Methyloxydschwefelsäure mit kohlensaurem Kalk neutralisiren, und hernach aus der abfiltrirten Lösung den Kalk mittelst kohlensauren Kalis ausfällen. Wenn die filtrirte Lösung des Kalisalzes einen kleinen Ueberschuss von kohlensaurem Kali enthält, so kann man sie, ohne Zersetzung befürchten zu müssen, bei einer der Siedhitze nahen Temperatur zur Krystallisation abdampfen.

Methyloxydschwefelsaurer Baryt: $BaO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3 + 2HO$. Die Darstellung dieses Salzes ist schon vorhin S. 250 beschrieben. Wird die wässerige Lösung desselben zuerst im Wasserbade abgedampft und hernach über Schwefelsäure der freiwilligen Verdunstung überlassen, so krystallisirt es in grossen, farblosen, vierseitigen Tafeln, die im Vacuum leicht ihr Krystallwasser verlieren und schon an der Luft verwittern. Es besitzt einen kühlenden Geschmack, decrepitirt beim Erhitzen und zerlegt sich beim stärkeren Erhitzen in schwefelsauren Baryt, freie schweflige Säure, schwefelsaures Methyloxyd und ein brennbares Gas.

Methyloxydschwefelsaurer Kalk, $CaO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3$, krystallisirt ohne Wasser in Octaëdern, die an der Luft leicht zerfliessen.

Methyloxydschwefelsaures Bleioxyd: $PbO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3 + HO$ (oder $2HO$). Wird am besten durch Neutralisation der rohen zuvor verdünnten Methyloxydschwefelsäure mit kohlensaurem Bleioxyd erhalten. Es krystallisirt beim gelinden Abdampfen, zuletzt über Schwefelsäure, bald in langen, rechtwinkligen, leicht zerfliessenden Prismen, welche 1 At. Krystallwasser enthalten, bald in vierseitigen Tafeln mit 2 At. Krystallwasser.

Methyloxydschwefelsaures Uranyloxyd, $(U_2O_2)O . SO_3 + C_2H_3O . SO_3 + HO$, erhält man durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Uranyloxyd, und Verdampfen der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure. Es scheidet sich nach längerer Zeit in sehr leicht zerfliesslichen Krystallen aus.

Mit dem Namen Isomethionsäure hat Dumas eine Säure belegt, welche er durch Sättigen von wasserfreier Schwefelsäure mit Holzgeistdampf erhielt, und deren Barytsalz eine andere Krystallform besass, als der methyloxydschwefelsaure Baryt, mit dem jenes übrigens gleiche Zusammensetzung hat. Ob beide wirklich verschiedene Säuren sind, wie die Aethyloxydschwefelsäure und die isomere Isäthionsäure, oder ob der methyloxydschwefelsaure Baryt, wie das Bleisalz, in verschiedenen Formen und vielleicht mit verschiedenem Wassergehalte krystallisirt, ist ungewiss.

Schwefligsaures Methyloxyd ist noch unbekannt.

## Salpetersaures Methyloxyd.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . NO_5$. — Es ist ein farbloses Liquidum von schwach ätherischem Geruch, mit Wasser wenig mischbar, aber in Alkohol und Holzgeist leicht löslich. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,182 bei 20° C., das seines Dampfes 2,64 (Dumas und Peligot). Es siedet bei 66° C., ohne sich zu zersetzen; wenn man aber den Dampf desselben bis ohngefähr auf 150° C. erhitzt, so erfolgt eine heftige Explosion. Auch die Flüssigkeit detonirt schwach beim Entzünden und brennt mit gelber Flamme. Alkoholische Kalilauge zersetzt diesen Aether beim Erwärmen in salpetersaures Kali, welches auskrystallisirt, und Holzgeist.

Man erhält das salpetersaure Methyloxyd am besten durch Behandlung von Salpeter mit einer Mischung von Schwefelsäure und Holzgeist in einer grossen Retorte, deren Hals in einer tubulirten Vorlage luftdicht eingekittet ist. Letztere communicirt mit einem, Salzwasser enthaltenden und durch eine Kältemischung von aussen abgekühlten Gefässe, aus welchem die nicht condensirbaren gasförmigen Producte weiter, am besten in einen gut ziehenden Schornstein abgeleitet werden. Nachdem der Apparat so vorgerichtet ist, bringt man in die Retorte durch den Tubulus etwa 50 Grm. gepulverten Salpeter und hierauf eine unmittelbar vorher gemachte (also noch warme) Mischung von 100 Grm. Schwefelsäure und 50 Grm. Holzgeist. Es tritt sogleich eine lebhafte Reaction ein, die sich ohne weiteres Erwärmen von selbst beendigt. Unter beständigem Sieden der Mischung geht eine schwere ätherartige Flüssigkeit, nur wenig von rothen Dämpfen begleitet, über, und sammelt sich theils in der Vorlage, theils in dem zweiten kalt gehaltenen Gefässe an. Nach beendeter Zersetzung giesst man den Inhalt der Vorlage zu dem in der Salzwasser enthaltenden Flasche, auf deren Boden sich dann das salpetersaure Methyloxyd als dicke ölartige Schicht ansammelt. Nachdem die darüber stehende wässerige Flüssigkeit durch Abgiessen davon getrennt ist, wird jenes zur weiteren Reinigung von Wasser und Säure zunächst wiederholt über ein Gemisch von Chlorcalcium und Bleioxyd aus dem Wasserbade abdestillirt. Man erhält so ohngefähr 50 Grm. der Verbindung, die jedoch noch nicht ganz rein ist, was schon daraus erhellt, dass die Siedetemperatur bei der Destillation von 60° C. allmälig auf 66° C. steigt. Das bei 66° C. siedende Product ist das reine salpetersaure Methyloxyd; es macht den grösseren Theil des Gemenges aus. Was zwischen den bezeichneten Temperaturgrenzen übergeht, riecht deutlich nach Blausäure und enthält vielleicht ameisensaures Methyloxyd.

Es gelingt nicht, das salpetersaure Methyloxyd durch Behandlung von Methyloxydhydrat mit Salpetersäure darzustellen, da diese zu heftig einwirkt und vorzugsweise Ameisensäure erzeugt.

## Salpetrigsaures Methyloxyd.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . NO_3$. — Von Strecker entdeckt. Dieser Aether ist ein Gas, welches sich durch starke Kälte zu einer bei — 12° C. siedenden farblosen Flüssigkeit verdichtet. Er besitzt einen dem salpetrigsauren Aethyloxyd ähnlichen Geruch und brennt mit grünlicher fahler Flamme. Sein specifisches Gewicht im flüssigen Zustande beträgt gegen 0,991. — Mit alkoholischer Kalilauge zerlegt er sich in salpetrigsaures Kali und Methyloxydhydrat.

Das salpetrigsaure Methyloxyd bildet sich leicht durch Behandlung von Holzgeist mit Salpetersäure, unter Zusatz von metallischem Kupfer oder arseniger Säure. Man lässt die weniger flüchtigen Producte zuerst in einer von aussen auf 0° C. abgekühlten tubulirten Vorlage sich verdichten, leitet dann das gasförmige salpetrigsaure Methyloxyd aus dieser weiter zuerst durch Kalilauge, dann durch Eisenvitriol und durch eine Chlorcalciumröhre. Das so gereinigte und getrocknete Gas gelangt zuletzt in eine Uförmig gebogene Röhre, welche von aussen auf — 30° bis — 40° C. abgekühlt ist, und worin es sich leicht zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Jene Verbindung findet sich auch unter den gasförmigen Oxydationsproducten des Brucins mittelst Salpetersäure (Strecker).

## Borsaures Methyloxyd.

Man kennt bis jetzt zwei Verbindungen der Borsäure mit Methyloxyd, nämlich ein basisches und ein saures borsaures Methyloxyd. Der neutrale Aether ist noch nicht hervorgebracht.

Basisch-borsaures Methyloxyd, $3 C_2H_3O . BO_3$, von Ebelmen und Bouquet entdeckt, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem, dem des Holzgeistes etwas ähnlichem Geruch. Es siedet bei 72° C., sein specifisches Gewicht beträgt 0,955, das seines Dampfes 3,66. Es ist entzündlich und verbrennt mit grüner Flamme, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Mit Wasser in Berührung, zersetzt es sich in Holzgeist und wässerige Borsäure.

Seine Bildungsweise ist der des ähnlich zusammengesetzten borsauren Aethyloxyds gleich (vergl. S. 154). Es entsteht nämlich durch Einwirkung von Borchlorid auf wasserfreies Methyloxydhydrat. Das rohe Product, welches sich dabei auf dem braungefärbten Gemisch von Salzsäure und Holzgeist ansammelt, wird decantirt und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man die Vorlage wechselt, sobald der Siedepunkt constant geworden ist. Durch wiederholte Rectification wird der Aether leicht von constantem Siedepunkte (72° C.) und frei von Salzsäure erhalten.

Zweifach borsaures Methyloxyd, $C_2H_3O . 2 BO_3$, ist von Ebel

men entdeckt. Es ist eine glasartige Masse, in gelinder Wärme weich und fadenziehend, dem zweifach borsauren Aethyloxyd sehr ähnlich. Es verbrennt mit schöner grüner Flamme und zersetzt sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung in Holzgeist und Borsäure.

Diese Verbindung entsteht durch Behandlung von entwässerter Borsäure mit absolutem Holzgeist. Man übergiesst in einer Retorte verglaste, fein gepulverte Borsäure mit eben so viel wasserfreiem Holzgeist, und erhitzt die schon von selbst sich stark erwärmende Mischung auf 100° bis 110° C., während man die kleine Menge Flüssigkeit, welche in die Vorlage übergeht, einige Male zurückgiesst, bis zuletzt die Temperatur der erhitzten Masse auf 110° C. gestiegen ist. Man lässt erkalten, wobei dieselbe fest wird, zerstösst und digerirt sie 24 Stunden lang mit wasserfreiem Aether. Die abgegossene Flüssigkeit, welche das zweifach borsaure Methyloxyd in ätherischer Lösung enthält, wird destillirt und, um den Aether völlig auszutreiben, bis gegen 200° C. erhitzt. Der Rückstand ist, nach Ebelmen, zweifach borsaures Methyloxyd.

## Kohlensaures Methyloxyd.

Diese Aetherart ist im freien Zustande noch unbekannt, aber in Verbindung mit kohlensaurem Aethyloxyd ist sie vor Kurzem von Chancel dargestellt.

Kohlensaures Methyloxyd-Aethyloxyd, $C_2H_3O . CO_2 + C_4H_5O . CO_2$, ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum, dem neutralen kohlensauren Aethyloxyd sehr ähnlich. Es besitzt jedoch eine grössere Dichte und hat auch einen niedereren Siedepunkt als jenes.

Diese Doppelverbindung entsteht durch gelindes Erhitzen einer Mischung von trocknem äthyloxydkohlensauren Kali und entwässertem methyloxydschwefelsaurem Kali: $(KO . CO_2 + C_4H_5O . CO_2) + (KO . SO_3 + C_2H_3O . SO_3) = (C_2H_3O . CO_2 + C_4H_5O . CO_2) + 2 (KO . SO_3)$.

Man könnte dieselbe, ihrer Zusammensetzung nach, auch zu den äthyloxydkohlensauren Salzen zählen (s. S. 163), nämlich als äthyloxydkohlensaures Methyloxyd betrachten. Mit demselben Rechte würde man sie übrigens auch methyloxydkohlensaures Aethyloxyd nennen können. Das kohlensaure Methyloxyd bildet nämlich, analog dem kohlensauren Aethyloxyd mit anderen kohlensauren Salzen, Doppelverbindungen:

Methyloxydkohlensaure Salze, welche eben so unbeständig zu sein scheinen, wie die äthyloxydkohlensauren Metalloxyde. Bis jetzt ist von denselben nur der

methyloxydkohlensaure Baryt, $BaO . CO_2 + C_2H_3O . CO_2$, genauer bekannt. Derselbe bildet sich, nach Dumas und Peligot, wenn man eine Lösung von wasserfreiem Baryt in wasserfreiem Holzgeist mit trockner Kohlensäure sättigt, und scheidet sich dabei in feinen, perlmutterglänzenden Schuppen aus, die sowohl in Holzgeist wie in Alkohol unlöslich sind und daher durch Waschen mit Holzgeist leicht gereinigt

werden können. In kaltem Wasser löst es sich leicht, doch trübt sich die Lösung bald in Folge beginnender Zersetzung durch sich ausscheidenden kohlensauren Baryt, während die andere Hälfte der Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht. Die Lösung enthält hernach Methyloxydhydrat. Diese Metamorphose erfolgt augenblicklich durch Behandlung des Salzes mit kochendem Wasser, wie sie überhaupt durch Wärme sehr beschleunigt wird. — Beim Erhitzen des trocknen Salzes entwickeln sich brennbare Gase (Methyloxyd?) nebst Kohlensäure, und kohlensaurer Baryt bleibt zurück.

Das auf analoge Weise bereitete Kalisalz soll grössere Beständigkeit besitzen, als das äthyloxydkohlensaure Kali. Die Methyloxydkohlensäure selbst scheint im freien Zustande nicht existiren zu können.

## Chlorkohlensaures Methyloxyd.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . \left\{\begin{matrix} COCl \\ CO_2 \end{matrix}\right.$. — Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von durchdringendem Geruch, schwerer als Wasser und sehr flüchtig, entzündlich und mit grüner Flamme verbrennend.

Seine Bildungsweise ist der des chlorkohlensauren Aethyloxyds (s. S. 165) ganz gleich, wenn man statt Alkohol Methyloxydhydrat anwendet. — Es entsteht ebenfalls durch Behandlung des Perchlorameisenäthers mit Methyloxydhydrat neben trichloressigsaurem Methyloxyd und Salzsäure nach der S. 165 gegebenen Gleichung. — Ueber sein Verhalten gegen Ammoniak siehe die folgende Verbindung.

## Carbaminsaures Methyloxyd.

Syn. Urethylan Methylurethan. Von Dumas und Peligot entdeckt; von Echevarria genauer untersucht.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . \left\{\begin{matrix} CO, H_2N \\ CO_2 \end{matrix}\right.$. — Das carbaminsaure Methyloxyd ist eine der wenigen festen Aetherarten, und leicht in klaren, farblosen verlängerten Tafeln krystallisirbar, die sich aus einem schiefen rhombischen Prisma mit sehr verlängerten Endflächen ableiten. Die Krystalle sind nicht zerfliesslich, leicht in Wasser, weniger in Alkohol, noch weniger in Aether löslich (100 Thle. Wasser von 11° C. lösen 217 Thle. der Verbindung; 100 Thle. Alkohol von 15° C. 73 Thle.). Sie schmelzen zwischen 52° und 55° C. Der Erstarrungspunkt der geschmolzenen Substanz liegt, wenn dieselbe vollkommen trocken ist, bei 52°, die geringste Menge Feuchtigkeit erniedrigt ihn bis 50° C. Sie siedet bei 177° C. und destillirt unverändert über. Die Dampfdichte beträgt 2,62 (Echevarria).

Mit dem gleichen Gewichte Wasser verdünnte Schwefelsäure zerlegt das carbaminsaure Methyloxyd beim Erwärmen in Kohlensäure, Holzgeist

und schwefelsaures Ammoniumoxyd. Concentrirte Schwefelsäure verhält sich ähnlich, doch wirkt sie gleich weiter zersetzend auf den Holzgeist ein; die Flüssigkeit schwärzt sich und es entweicht schweflige Säure mit brennbaren Gasen. — Durch Kochen mit Kalilauge zerfällt die Verbindung ebenfalls in Holzgeist, Ammoniak und Kohlensäure, die mit dem Kali vereinigt bleibt.

Das carbaminsaure Methyloxyd bildet sich, nach Dumas und Peligot, durch Behandlung von chlorkohlensaurem Methyloxyd mit wässerigem Ammoniak. Dasselbe löst sich darin unter starker Wärmeentbindung auf, und beim Verdampfen der Lösung krystallisirt zuerst Chlorammonium, hernach die obige Verbindung aus:

$$C_2H_3O \, . \left\{\begin{matrix} COCl \\ CO_2 \end{matrix}\right. + 2\,H_3N = C_2H_3O \, . \left\{\begin{matrix} CO, H_2N \\ CO_2 \end{matrix}\right. + H_4N\,Cl.$$

Am besten stellt man es dar durch Einleiten von Chlorcyangas in mit wenig Wasser versetzten Holzgeist. Das Chlorcyan wird davon in reichlicher Menge aufgenommen, es zeigt sich jedoch nicht eher eine Einwirkung, bis die Flüssigkeit ganz damit gesättigt ist. Wenn dieser Punkt erreicht ist, geräth dieselbe plötzlich ins Sieden, trübt sich dabei und setzt Chlorammonium ab. Um die grössere Menge des unverändert gebliebenen Holzgeistes und andere flüchtige Substanzen zu entfernen, destillirt man die von jenem Salze abfiltrirte Lösung. Dabei scheidet sich eine neue Menge Chlorammonium ab, welches wiederum durch Filtriren und Auspressen getrennt wird. Man vollendet dann die Destillation des Filtrats mit eingesetztem Thermometer, dessen Siedepunkt fortwährend steigt. Hat derselbe 140° C. erreicht, so wechselt man die Vorlage und fährt fort zu erhitzen, bis die Temperatur der schwarzen und dicken Flüssigkeit auf 180° bis 190° C. gestiegen ist. Aus diesem letzten Destillat krystallisirt nach einiger Zeit das carbaminsaure Methyloxyd in reichlicher Menge aus. Die Krystalle sind nach dem Auspressen zwischen Fliesspapier vollkommen rein. Obige Bildungsweise erhellt aus folgender Gleichung:

$$C_2H_3O\,.\,HO + C_2N\,Cl + 2\,HO = C_2H_3O \, . \left\{\begin{matrix} CO, H_2N \\ CO_2 \end{matrix}\right. + HCl.$$

Das zugleich gebildete Ammoniak, welches sich als Chlorammonium ausscheidet, rührt von einer weiteren Zersetzung des Chlorcyans durch das vorhandene Wasser her.

## Oxalsaures Methyloxyd.

Syn. Oxalholzäther, Kleeholzäther, Oxamethol. — Von Dumas und Peligot entdeckt.

Zusammensetzung: $C_2H_3O \, . \, C_2O_3$. — Auch diese Aetherart ist ein fester, flüchtiger Körper; sie krystallisirt in farblosen rhombischen Tafeln, schmilzt bei 51° C. und siedet bei 161° C. Ihr Geruch ist dem des oxalsauren Aethyloxyds ähnlich. Sie ist in Alkohol und Holzgeist,

besonders in der Wärme, leicht, sowie auch in Wasser löslich, wird aber von letzterem, vorzüglich beim Erwärmen, leicht in Oxalsäure und Holzgeist zersetzt.

Das oxalsaure Methyloxyd bildet sich bei der Destillation einer Mischung von gleichen Theilen Holzgeist, Oxalsäure und Schwefelsäure. Schon das zuerst Uebergehende setzt beim freiwilligen Verdunsten Krystalle davon ab; das spätere Destillat ist so reich daran, dass es beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Krystalle werden nach dem Abtröpfeln geschmolzen und dann, um die freie Oxalsäure zu entfernen, über trocknem Bleioxyd rectificirt.

Statt der freien Oxalsäure kann man zu obiger Darstellung auch das saure oxalsaure Kali anwenden, und zwar im Verhältniss von 2 Thln. desselben auf 1 Thl. Holzgeist und 1 Thl. Schwefelsäure (vergl. S. 239). — Das oxalsaure Methyloxyd bildet sich auch schon durch blosses Erhitzen von verwitterter Oxalsäure und Holzgeist.

Noch leichter, als durch Wasser, wird das oxalsaure Methyloxyd durch wässerige Kalilauge in seine näheren Bestandtheile zerlegt. Beim Erwärmen mit weniger Kalihydrat, als zur Sättigung der darin vorhandenen Oxalsäure erforderlich ist, bildet sich ein noch nicht weiter untersuchtes Salz, vielleicht methyloxydoxalsaures Kali. Die alkoholische Lösung von oxalsaurem Methyloxyd, mit Kalihydrat bis zu beginnender alkalischer Reaction versetzt, scheidet beim Verdunsten äthyloxydoxalsaures Kali ab. Dabei wird Methyloxydhydrat frei.

Wässerige Ammoniaklösung erzeugt daraus Holzgeist und Oxamid, welches sich sogleich ausscheidet. Trocknes Ammoniakgas verbindet sich damit zu oxaminsaurem Methyloxyd unter gleichzeitiger Bildung von Holzgeist.

Trocknes Chlorgas entzieht dem oxalsauren Methyloxyd je nach den Umständen zwei oder alle drei Atome Wasserstoff, an deren Stelle eben so viele Chloratome treten. Es entstehen dadurch Substitutionsproducte, welche noch die Constitution der ursprünglichen Verbindung zu haben scheinen, nämlich das oxalsaure Dichlormethyloxyd und das oxalsaure Trichlormethyloxyd. Ein einfach gechlortes oxalsaures Methyloxyd ist noch nicht bekannt.

Eine der Aethyloxydoxalsäure entsprechende Methyloxydoxalsäure ist weder im freien Zustande noch in Verbindung mit Metalloxyden mit Sicherheit bekannt. Indessen hat Chancel eine dahin gehörende Doppelverbindung entdeckt, das

Oxalsaure Methyloxyd-Aethyloxyd (auch Oxalmethylovinid und Oxalvinomethylid genannt): $C_2H_3O \cdot C_2O_3 + C_4H_5O \cdot C_2O_3$. Dieser Doppeläther bildet sich eben so wenig wie das kohlensaure Methyloxyd-Aethyloxyd durch directe Vereinigung seiner beiden Glieder. Man erhält ihn aber leicht durch Destillation einer trocknen Mischung aus gleichen Theilen von äthyloxydoxalsaurem und methyloxydschwefelsaurem Kali: $(KO \cdot C_2O_3 + C_4H_5O \cdot C_2O_3) + (KO \cdot SO_3 + C_2H_3O \cdot SO_3)$

$= (C_2H_3O . C_2O_3 + C_4H_5O . C_2O_3) + 2 (KO . SO_3)$. — Um die Destillation zu erleichtern, mischt man dem Gemenge jener Salze Bimssteinpulver bei, und erhitzt aus dem Sandbade. Es geht dann eine unreine, gelbliche, stark nach Zwiebeln riechende Flüssigkeit über. Dieser Geruch rührt von der Beimengung einer schwefelhaltigen Substanz her, die durch wiederholte Rectificationen über Chlornatrium zerstört wird. Zur weiteren Reinigung wird mit Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und zuletzt über Bleioxyd rectificirt.

Der so erhaltene Doppeläther ist ein farbloses Liquidum von schwach aromatischem Geruch, in kaltem Wasser unlöslich, wird aber allmälig dadurch zersetzt. Sein specif. Gewicht beträgt 1,27 bei 12° C., das seines Dampfes 4,6. Er siedet zwischen 160° und 170° C. und destillirt unverändert über. — In kochendem Wasser löst er sich vollständig auf, unter Zersetzung in Holzgeist, Alkohol und Oxalsäure. Dieselbe Veränderung bewirkt augenblicklich wässerige Kalilauge. Ammoniak erzeugt daraus Oxamid.

## Oxalsaures Dichlormethyloxyd.

Zweifach gechlorter Holzäther. Von Malaguti entdeckt. Zusammensetzung: $C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right\}O . C_2O_3$. — Diese Verbindung unterscheidet sich von dem oxalsauren Methyloxyd äusserlich dadurch, dass sie flüssig ist, und zeichnet sich ausserdem dadurch aus, dass sie, mit Wasser in Berührung, augenblicklich unter Aufbrausen in Kohlenoxydgas, Salzsäure und Oxalsäure zerfällt: $C_2\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right\}O . C_2O_3 + 2 HO = HO . C_2O_3 + 2 HCl + 2 CO$. An feuchter Luft verwandelt sie sich rasch in krystallisirte Oxalsäure.

Die Darstellung des oxalsauren Dichlormethyloxyds ist zeitraubend und wenig ergiebig. Man leitet trocknes Chlorgas bei zerstreutem Tageslichte über schmelzendes oxalsaures Methyloxyd, und lässt die Wirkung desselben mehrere Wochen andauern.

Man giesst alsdann die flüssig gewordene Verbindung von dem unveränderten festen oxalsauren Methyloxyd ab, und behandelt dieselbe nochmals und so lange mit Chlor, bis ein Tropfen davon sich unter Aufbrausen vollständig im Wasser löst. Das gelbe rauchende Product, nachdem es durch Erwärmen an der Luft von aufgelöstem Chlor und Chlorwasserstoffsäure befreit ist, giebt hernach bei fractionirter Destillation mit Zurücklassung von freier Oxalsäure und oxalsaurem Methyloxyd verschiedene Flüssigkeiten, von denen diejenige als das reinste oxalsaure Dichlormethyloxyd betrachtet werden kann, welche beim Uebergiessen mit Wasser nur Kohlenoxydgas und keine Kohlensäure entwickelt.

## Oxalsaures Trichlormethyloxyd.

Dreifach gechlorter Oxalholzäther. Von Cahours entdeckt. Zusammensetzung: $C_2Cl_3O \cdot C_2O_3$. — Dieser Aether bildet weisse, perlglänzende Krystallblätter, die bei gelinder Wärme schmelzen, in höherer Temperatur sich nur zum Theil unzersetzt verflüchtigen, und einen starken, dem des Chlorkohlenoxydgases ähnlichen Geruch besitzen.

Derselbe entsteht ziemlich leicht, wenn man trocknes oxalsaures Methyloxyd in grosse mit vollkommen trocknem Chlorgas gefüllte Flaschen bringt und sie dem directen Sonnenlichte aussetzt. Es tritt sogleich eine lebhafte Reaction ein, daran erkennbar, dass Salzsäuredämpfe sich erzeugen. Wenn nach mehrtägiger Einwirkung des kräftigsten Sonnenlichtes die Farbe des Chlorgases, welches immer im Ueberschuss vorhanden sein muss, nicht mehr abnimmt, so ist die Umwandlung beendet.

Das oxalsaure Trichlormethyloxyd ist eine sehr leicht zersetzbare Substanz. Fast alle Flüssigkeiten, mit denen man es zusammenbringt, zerlegen sich damit unter Bildung verschiedener interessanter Producte. — Alkohol, in kleinen Mengen auf jene Verbindung gegossen, bewirkt lebhafte Wärmeentwickelung und starkes Aufbrausen von salzsaurem Gas, während gleichzeitig oxalsaures und chlorkohlensaures Aethyloxyd entstehen, die auf Zusatz von Wasser als ölartige Flüssigkeit sich abscheiden, und dann durch fractionirte Destillation getrennt werden können (s. S. 165).

Holzgeist bewirkt eine analoge Veränderung. Unter den nämlichen Erscheinungen entsteht ein Gemenge von oxalsaurem und chlorkohlensaurem Methyloxyd. — Amyloxydhydrat erzeugt damit die jenen correspondirenden Amyloxydverbindungen. — Aether und Aceton zersetzen das oxalsaure Trichlormethyloxyd in Chlorkohlenoxyd und verschiedene flüchtige nicht näher untersuchte Producte.

Wässerige Kalilauge wirkt heftig ein, es bildet sich Chlorkalium, kohlensaures und oxalsaures Kali: $C_2Cl_3O \cdot C_2O_3 + 6\,KO = 3\,KCl + 2\,(KO \cdot CO_2) + KO \cdot C_2O_3$. — Trocknes Ammoniakgas erhitzt sich stark damit, indem Chlorammonium und Carbamid (vielleicht auch Oxamid) entstehen. Dieser Zersetzungsprocess ist noch nicht genau erforscht. Aehnlich verhalten sich Anilin, Nicotin und andere organische Ammoniake.

Versucht man das oxalsaure Trichlormethyloxyd zu destilliren, so zerlegt es sich dabei partiell in ein Gemenge von Chlorkohlenoxyd und Kohlenoxyd: $C_2Cl_3O \cdot C_2O_3 = 3\,COCl + CO$. Vollständig erfolgt diese Metamorphose, wenn man den Dampf desselben durch eine auf 350° bis 400° C. erhitzte Röhre leitet.

So wenig anzunehmen ist, dass das in dem fünffach gechlorten oxalsauren Aethyloxyd enthaltene Perchloräthyloxyd, $C_4Cl_5O$, identisch

sei mit dem durch Einwirkung von Chlor auf Aethyloxyd entstehenden sogenannten Perchloräther, welcher letztere, wie wir später bei den Acetylverbindungen sehen werden, der Acetylreihe angehört, eben so wenig dürfte der Ansicht Raum zu geben sein, dass das Trichlormethyloxyd, welches wir zuvor mit Oxalsäure verbunden kennen gelernt haben, dieselbe Substanz sei, welche aus dem Methyloxyd durch Austausch aller Wasserstoffatome gegen Chlor erhalten wird. Allerdings bleibt es wegen mangelnder Beobachtungen im Augenblick schwierig zu entscheiden, welches die Constitution der isolirten Verbindung $C_2Cl_3O$ sei. Wir werden später bei Betrachtung der Formylverbindungen auf diesen Gegenstand zurückkommen.

## Oxaminsaures Methyloxyd.

Syn. Oxamethylan; Oxamid-oxalsaures Methyloxyd, von Dumas und Peligot 1835 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . \left\{ \begin{matrix} C_2O_2, H_2N \\ C_2O_3 \end{matrix} \right.$. — Diese Aetherart entsteht, analog dem oxaminsauren Aethyloxyd, durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf oxalsaures Methyloxyd, wenn es darin bis zum Schmelzen erhitzt wird. Es verwandelt sich dabei unter Ausgabe von reproducirtem Methyloxydhydrat in eine krystallinische Masse. Wird dieselbe in siedendem Alkohol gelöst, so krystallisirt beim Erkalten oder Verdunsten das oxaminsaure Methyloxyd in perlmutterglänzenden Würfeln heraus. Durch Kochen mit Wasser wird es zersetzt in Oxaminsäure und Methyloxydhydrat. Wenn man die Flüssigkeit während des Kochens durch stets erneuten Zusatz von Ammoniak neutral erhält, so enthält sie zuletzt oxaminsaures Ammoniak aufgelöst, welches beim Erkalten auskrystallisirt.

Das oxaminsaure Methyloxyd ist isomorph mit dem oxaminsauren Aethyloxyd und isomer der Oxamethylinsäure: $HO . \left\{ \begin{matrix} C_2O_2, \left. \begin{matrix} C_2H_3 \\ H \end{matrix} \right\} N, \\ C_2O_3 \end{matrix} \right.$ d.i. Oxaminsäurehydrat, worin 1 Atom Wasserstoff des Amids durch Methyl vertreten ist.

## Cyansaures Methyloxyd.

Methylcyansäureäther. — Von Wurtz 1848 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . C_2NO$. — Es ist ein farbloses, leicht bewegliches und sehr flüchtiges Liquidum von höchst unerträglichem, erstickendem Geruch; siedet bei ohngefähr 40° C.

Man erhält es auf gleiche Weise wie das cyansaure Aethyloxyd, nämlich durch Destillation einer trocknen innigen Mischung von 2 Thln. methyloxydschwefelsaurem Kali und 1 Thl. frisch bereitetem cyansauren Kali. Wegen seiner grossen Flüchtigkeit ist es nothwendig, dass man

die Vorlage möglichst abkühlt, und die gleichzeitig entwickelten permanenten Gase, welche immer mit den erstickenden Dämpfen des cyansauren Methyloxyds geschwängert sind, aus der Vorlage weiter fort in einen Schornstein oder in ein Ammoniakflüssigkeit enthaltendes Gefäss leitet. Das cyansaure Methyloxyd geht als dünnflüssiges Liquidum über, aus dem sich cyanursaures Methyloxyd in Krystallen absetzt. Durch wiederholte Rectification des von den Krystallen abgegossenen flüssigen Products erhält man jene erstere Verbindung rein.

In seinem chemischen Verhalten zeigt das cyansaure Methyloxyd grosse Uebereinstimmung mit der correspondirenden Aethylverbindung; nur in einem Punkte verhält es sich wesentlich verschieden, nämlich in der sonderbaren Eigenschaft, von selbst bald nach kürzerer, bald nach längerer Zeit (zuweilen schon nach wenigen Minuten) sich unter Wärmeentbindung in eine krystallinische Masse zu verwandeln, welche dann nicht mehr cyansaures, sondern damit isomeres cyanursaures Methyloxyd ist. Es erinnert diese Eigenthümlichkeit an die eben so sonderbare Eigenthümlichkeit des flüssigen Cyansäurehydrats, sich in das unlösliche Cyamelid umzusetzen.

In Berührung mit Wasser zerfällt es sofort in Kohlensäure und einen Körper von der empirischen Zusammensetzung: $C_6H_8N_2O_2$, den sogenannten Dimethylharnstoff, welcher mit dem Aethylharnstoff isomer ist. — Mit Ammoniak vereinigt es sich zu Methylharnstoff: $C_4H_6N_2O_2$. — Durch Kochen mit Kalilauge wird es zersetzt in kohlensaures Kali und Methylamin: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$. — Hinsichtlich obiger Metamorphosen verweise ich auf das Verhalten des cyansauren Aethyloxyds (s. S. 178).

## Cyanursaures Methyloxyd.

Zusammensetzung: $3\,C_2H_3O\,.\,C_6N_3O_3$. — Nach Wurtz, welcher es entdeckt hat, erhält man dasselbe, gleich der entsprechenden Aethylverbindung, durch trockne Destillation einer Mischung von cyanursaurem und methyloxydschwefelsaurem Kali, sowie durch Umsetzung des cyansauren Methyloxyds (s. d.). Das feste Product wird durch Waschen mit kaltem Alkohol und wiederholte Krystallisation aus Alkohol gereinigt, aus dem die Verbindung in kleinen, farblosen, prismatischen Krystallen anschiesst. Dieselben schmelzen bei ohngefähr 140° C. (nach späterer Angabe bei 176° C.) und verflüchtigen sich bei 295° C. (nach späterer Angabe bei 274° C.)*). Die Dampfdichte beträgt 5,98.

Das chemische Verhalten des cyanursauren Methyloxyds ist in den

*) Es ist bemerkenswerth, dass das cyanursaure Methyloxyd eine höhere Siedetemperatur hat als das cyanursaure Aethyloxyd, während es doch, dem Kopp'schen Gesetze gemäss, bei einer $3 \times 19° = 57°$ C. niederern Temperatur sieden müsste, als die Aethylverbindung.

wichtigsten Punkten dem der Aethyloxydverbindung entsprechend. Kochende Kalilauge zerlegt es in kohlensaures Kali und Methylamin:

$$(3\,C_2H_3O\,.\,C_6N_3O_3) + 6\,(KO\,.\,HO) = 3\,(\begin{matrix}C_2H_3\\H_2\end{Bmatrix}N) + 6\,(KO\,.\,CO_2).$$

## Methylchlorür.

Syn. Chlormethyl; chlorwasserstoffsaures Methylen. — Von Dumas und Peligot entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)\,Cl$. — Das Methylchlorür ist ein farbloses, in reinem Zustande geruchloses, bei — 18° C. nicht sich condensirendes Gas, in Wasser wenig löslich; dasselbe nimmt bei 16° C. das 2,8fache Volumen davon auf. Diese Lösung reagirt neutral und wird nicht von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Alkohol löst es in grosser Menge; Aether etwas schwieriger. Es brennt mit grün gesäumter Flamme. Sein specif. Gewicht ist = 1,763 (Bunsen). $^1/_2$ Vol. Methyl und $^1/_2$ Vol. Chlor, ohne Condensation verbunden, geben 1 Vol. Methylchlorür von 1,745 berechnetem spec. Gewicht:

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Methyl . . . . | 0,518 |
| $^1/_2$ Vol. Chlorgas . . . | 1,227 |
| 1 Vol. Methylchlorür . . | 1,745. |

Durch Vereinigung gleicher Volumina Methyl und Chlor entsteht kein Methylchlorür, sondern chlorwasserstoffsaures Gas und ein gasförmiges Product von der Zusammensetzung des Aethylchlorürs (s. S. 237). Man erhält aber jene Verbindung leicht durch gelindes Erhitzen einer Mischung aus 2 Thln. Kochsalz, 1 Thl. Holzgeist und 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure: $(C_2H_3O\,.\,HO) + NaCl + HO\,.\,SO_3 = NaO\,.\,SO_3 + C_2H_3Cl + 2\,HO$. Um die fremdartigen Beimengungen, namentlich Salzsäure, Methyloxyd und Methyloxydhydrat, zu entfernen, fängt man das Gas über Wasser auf, oder leitet es durch einen mit Wasser gefüllten Waschapparat. — Auch durch Destillation von schwefelsaurem Methyloxyd und wasserfreiem Kochsalz kann Methylchlorür dargestellt werden. Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Product besitzt einen schwach ätherartigen Geruch, der, nach Bunsen's Beobachtung, dem reinen Methylchlorür nicht eigenthümlich ist. Dieser Körper entsteht nämlich auch durch Erhitzen von kakodylsaurem Kakodylsuperchlorid, neben anderen Producten (s. unten Kakodylverbindungen) und ist, so bereitet, vollkommen geruchlos.

Das Methylchlorür ist ein sehr beständiger Körper; weder Aetzkali noch Ammoniak, noch rauchende Schwefelsäure verändern dasselbe. — Kalium, in dem Gase erhitzt, verbrennt unter Abscheidung von Kohle zu Chlorkalium. — Ueber erhitzten Kali-Kalk geleitet, giebt es Wasserstoffgas, Chlorkalium und kohlensaures Kali, dem wahrscheinlich die Bildung von ameisensaurem Kali voraufgeht: $C_2H_3Cl + 3\,(KO\,.\,HO)$

$= 6\,H + KCl + 2\,(KO \,.\, CO_2)$. — Wird das Methylchlorürgas für sich durch eine rothglühende Porzellanröhre geleitet, so bildet sich, unter Abscheidung von Kohle, Chlorwasserstoffsäure und ein nicht weiter untersuchter gasförmiger Kohlenwasserstoff, welcher in Wasser unlöslich ist, und von Chlorgas nur im Sonnenlicht angegriffen wird (wahrscheinlich Methylwasserstoff). — Lässt man Methylchlorür über erhitztes Phosphorcalcium streichen, so bilden sich Chlorcalcium und verschiedene Phosphormethyle.

Chlorgas wirkt im zerstreuten Lichte nicht auf Methylchlorürgas, unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes dagegen findet ein Austausch von 1, 2 oder 3 Wasserstoffatomen gegen Chlor Statt, und es entstehen der Reihe nach drei Verbindungen, deren erste sich als einfach gechlortes Methylchlorür, $C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right\} Cl$, betrachten lässt; die zweite ist Formylchlorid, und die dritte das sog. Kohlensuperchlorid $C\,Cl_2$, oder $C_2\,Cl_4$.

## Chlormethylchlorür.

Zusammensetzung: $C_2\,H_2\,Cl_2 = \left(C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right) Cl\right.$. — Von Regnault dargestellt, welcher sich dazu des S. 185 abgebildeten Apparates bedient hat. Während die directen Sonnenstrahlen auf den Ballon *E* fallen, lässt man in denselben von der einen Seite trocknes Chlorgas, von der anderen Seite in etwas rascherem Strome Methylchlorürgas eintreten. Die sich condensirenden flüchtigen Producte tropfen in das unterstehende Gefäss *F* ab, der grösste Theil des Chlormethylchlorürs aber sammelt sich in der zweiten Flasche *G* an, welche mit einer starken Kältemischung umgeben sein muss. Auch wenn das Methylchlorür immer im Ueberschuss bleibt, kann die Bildung von chlorreicheren Producten, namentlich Formylchlorid, nicht vermieden werden. Der Inhalt des Gefässes *G* wird nach beendeter Operation zuerst mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und davon abdestillirt, dann noch über Aetzkalk rectificirt.

Das so gewonnene Chlormethylchlorür ist eine sehr flüchtige Flüssigkeit von ähnlichem Geruch, wie das Oel des ölbildenden Gases. Es hat 1,344 specif. Gewicht bei $18^0$ C., siedet bei $30,5^0$ C. Seine Dampfdichte beträgt 3,012. Alkoholische Kalilösung erzeugt damit nur einen sehr schwachen Niederschlag von Chlorkalium. Der grösste Theil der Verbindung geht beim Erwärmen unzersetzt über.

Die weiteren Substitutionsproducte des Methylchlorürs werden später beschrieben.

## Methylbromür.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)$ Br. — Es ist ein schweres, farbloses Liquidum von durchdringend ätherartigem Geruch, nur wenig in Wasser,

aber leicht in Alkohol, Holzgeist und Aether löslich. Es siedet schon bei + 13° C., und verträgt eine Temperatur von — 35° C., ohne fest zu werden. Sein specif. Gewicht beträgt 1,664; seine Dampfdichte 3,155 (Bunsen), nämlich

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Methylgas . . . . | 0,518 |
| $^1/_2$ Vol. Bromdampf . . . | 2,764 |
| 1 Vol. Methylbromür . . | 3,282. |

Das Methylbromür entsteht durch Zersetzung des Bromphosphors mit Holzgeist. Nach Pierre löst man bei einer Temperatur unter + 5° C. und bei Ausschluss des directen Sonnenlichtes 50 Thle. Brom in 200 Thln. Holzgeist, und trägt dann 7 Thle. Phosphor in kleinen Stückchen ein. Die diese Mischung enthaltende Retorte wird darauf mit einem Eiswasser enthaltenden Kühlapparat verbunden, und im Wasserbade langsam erhitzt. Bei 7° bis 8° C. beginnt die Einwirkung; die Flüssigkeit erwärmt sich, so dass der Phosphor schmilzt, und die dunkelrothe Farbe derselben wandelt sich in strohgelb um. Man kühlt dann die Retorte sogleich wieder bis 0°C. ab, hebt die strohgelbe Flüssigkeitschicht ab, und destillirt sie vorsichtig und langsam zugleich mit dem, was schon zuvor übergegangen war. Das Destillat, welches in einer mit Kältemischung umgebenen Vorlage aufgefangen werden muss, wird, um es von dem noch darin enthaltenen Holzgeist und Bromwasserstoff zu befreien, mit schwach alkalischem Wasser von 0° C. geschüttelt. Beim Stehen scheidet sich dann das Methylbromür auf dem Boden als schwere Oelschicht ab. Sie wird mit einer Pipette heraus genommen, noch einmal mit reinem Wasser behandelt und zuletzt, nachdem dieses wiederum entfernt ist, mit geschmolzenem Chlorcalcium einige Zeit in Berührung gelassen, von welchem sie dann durch Eintauchen des Gefässes in ein Wasserbad von 20° bis 22°C. abdestillirt wird. Wegen der grossen Flüchtigkeit des Methylbromürs bewahrt man es am besten in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf.

## Methyljodür.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)J$. — Es ist eine wasserhelle, schwere, flüchtige Flüssigkeit von stechendem ätherischen Geruch, mit Wasser nicht mischbar, in Alkohol, Holzgeist und Aether leicht löslich. Es ist bei — 35° C. noch flüssig, siedet bei 43,8° C., und hat 2,2 specif. Gewicht. Seine Dampfdichte beträgt 4,883 (Dumas und Peligot):

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Methyl . . . | 0,518 |
| $^1/_2$ Vol. Joddampf . . | 4,383 |
| 1 Vol. Methyljodür . | 4,901. |

Es lässt sich schwierig entzünden, und verbrennt dann unter Ausstossung violetter Joddämpfe.

Die Darstellung des Methyljodürs ist der des Bromürs ähnlich. Man mischt 48 Thle. Jod mit 90 Thln. Holzgeist in einer mit guter Kühlvorrichtung versehenen tubulirten Retorte, und trägt dann durch den Tubulus nach und nach 5 Thle. Phosphor in kleinen Stückchen ein. Die ersten Stückchen bewirken eine mit Erhitzung und Jodwasserstoffsäure-Bildung begleitete, lebhafte Reaction. Nachdem dieselbe vorüber ist, fügt man die übrigen Stücke Phosphor hinzu, und erwärmt gelinde. Das überdestillirte rohe Jodmethyl, welches noch Holzgeist und Jodwasserstoffsäure beigemengt enthält, wird zuerst mit schwach alkalischem, dann mit reinem Wasser von $0^0$ C. geschüttelt, und, wie beim Methylbromür angegeben, weiter gereinigt.

Ueber das Verhalten des Methyljodürs gegen wässerige und alkoholische Kalilauge ist Nichts bekannt; doch darf man annehmen, dass es davon ebenso leicht in Jodkalium und Methyloxydhydrat verwandelt wird, wie das sonst so ähnliche Aethyljodür.

Chlorgas, wenn man es an einem wenig erleuchteten Orte in mit einer Wasserschicht bedecktes Methyljodür leitet, macht Jod daraus frei und erzeugt Methylchlorür, welches gasförmig entweicht. — Mit metallischem Zink in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf $150^0$ C. erhitzt, erzeugt es ein Gemenge von Methylgas und Methylzink. — Das Verhalten des Methyljodürs im Sonnenlicht gegen Quecksilber weicht ab von dem des Aethyljodürs, indem hierbei fast gar kein Gas frei und nur wenig Jodquecksilber gebildet wird. Das Methyljodür vereinigt sich vielmehr direct mit Quecksilber zu Methylquecksilberjodür, welches als eine farblose krystallinische Masse an die Stelle der ursprünglichen Flüssigkeit tritt. Aehnlich verhalten sich noch viele andere Metalle, wie Arsen, Antimon, Chrom, Eisen, Mangan und Cadmium.

Mit wässeriger Ammoniaklösung zerlegt sich, nach Hofmann, das Methyljodür, wenn man beide in einer hermetisch verschlossenen Röhre erhitzt, indem die Jodüre verschiedener Ammoniumarten entstehen, welche an der Stelle von 1, 2, 3 oder 4 Atomen Wasserstoff eben so viele Methylatome enthalten.

## Methylfluorür.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)$ F. — Es ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, angenehm ätherartigem Geruch, welches das Glas nicht angreift, mit bläulicher Flamme brennt. Sein specif. Gewicht beträgt 1,186. Es ist in Wasser wenig löslich; 1 Volumen absorbirt davon nur 1,66 Volumen.

Dumas und Peligot haben das Methylfluorürgas durch Destillation einer Mischung von Fluorkalium und schwefelsaurem Methyloxyd dargestellt und es dann über Wasser aufgefangen.

## Methylcyanür.

Syn. Cyanmethyl; Acetonitril. Von Dumas und Peligot entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_3N = (C_2H_3)\,Cy$. — Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 77° C. siedet und sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischt.

Das Methylcyanür bildet sich unter sehr verschiedenen Verhältnissen. Man stellt es am zweckmässigsten durch Erhitzen eines innigen Gemenges von 1 Aeq. gepulvertem Cyankalium und 1 Aeq. trocknem methyloxydschwefelsauren Kali, oder durch Destillation von Cyankalium mit schwefelsaurem Methyloxyd dar. In beiden Fällen enthält das übergegangene flüchtige Product ausser Wasser noch Cyanammonium, kohlensaures und ameisensaures Ammoniak, vielleicht auch cyansaures Methyloxyd (von dem Gehalt des geschmolzenen Cyankaliums an cyansaurem Kali herrührend) beigemengt. Diese Beimengungen ertheilen der durch Behandlung mit geschmolzenem Chlorcalcium und Rectification vom Wasser befreiten Substanz einen höchst widrigen, an faule Fische erinnernden Geruch, der jedoch durch Kochen mit Quecksilberoxyd und nachherige Rectification über wasserfreie Phosphorsäure verschwindet (Dumas).

Dumas, Malaguti und Leblanc haben ferner beobachtet, dass das essigsaure Ammoniumoxyd und das Acetamid durch Erhitzen mit wasserfreier Phosphorsäure in Methylcyanür umgewandelt werden, indem diese Säure dem ersteren die Elemente von 4 Atomen, und dem zweiten die Elemente von 2 Atomen Wasser entzieht:

$$\underbrace{H_4NO\,.\,(C_2H_3)^\frown C_2,O_3}_{\text{essigs. Ammoniumoxyd}} + x\,PO_5 = \underbrace{(C_2H_3)\;C_2N}_{\text{Methylcyanür}} + 4\,HO\,.\,x\,PO_5$$

$$\underbrace{(C_2H_3)^\frown C_2O_2\,.\,H_2N}_{\text{Acetamid}} + x\,PO_5 = \underbrace{(C_2H_3)\;C_2N}_{\text{Methylcyanür}} + 2\,HO\,.\,x\,PO_5.$$

Diese höchst interessante Bildungsweise des Methylcyanürs aus essigsaurem Ammoniumoxyd, und die andere von Frankland und mir gemachte Beobachtung, dass das Methylcyanür durch Kochen mit Kalilauge wiederum die Elemente des Wassers bindet, und Essigsäure nebst Ammoniak reproducirt, sind die wichtigsten Beweise für die Annahme, dass die Acetylverbindungen Methyl als solches enthalten, und dass darin die eine Hälfte der Kohlenstoffatome in anderer Verbindungsweise vorhanden ist, wie die andere.

Einige Chemiker betrachten das Methylcyanür, wie überhaupt die auf ähnliche Weise aus den Ammoniaksalzen flüchtiger organischer Säuren gewonnenen Cyanüre als Stickstoffverbindungen, jenes als Acetylstickstoff, und bezeichnen sie deshalb als Nitrile; daher der Name Acetonitril für Methylcyanür.

Das chemische Verhalten desselben ist dem des Aethylcyanürs sehr

ähnlich. Kalium wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft darauf ein, indem unter Wärmeentwickelung Cyankalium und ein brennbares Gas entsteht, nach Dumas ein Gemenge von Wasserstoff und einem Kohlenwasserstoff. — Durch Kochen mit Kalilauge verwandelt es sich, wie schon vorhin erwähnt, unter Aufnahme der Elemente von drei Atomen Wasser in Ammoniak, welches entweicht, und essigsaures Kali, nach Analogie der S. 193 entwickelten Formeln.

Es ist bemerkenswerth, dass weder das Aethylcyanür noch das Methylcyanür unmittelbar den Austausch des Cyans gegen Sauerstoff zu gestatten scheinen, und dass es noch nicht gelungen ist, Alkohol und Holzgeist daraus zu reproduciren.

Die Angabe von Gregory, dass das Methylcyanür mit Blutlaugensalz eine Doppelverbindung eingeht, wenn man in einer concentrirten Lösung des letzteren methyloxydschwefelsaures Kali auflöst und abdampft, die in blassgelben quadratischen Tafeln krystallisirt, verdient genauer geprüft zu werden.

Die Einwirkung des Chlors auf Methylcyanür ist noch nicht geprüft; doch ist auf anderem Wege ein chlorhaltiges Substitutionsproduct erhalten, das

Trichlormethylcyanür, $(C_2Cl_3)\,Cy$, auch Chloracetonitril genannt. Wie das Methylcyanür durch Wasserentziehung aus dem acetylsauren Ammoniumoxyd hervorgeht, so entsteht jene Verbindung unter den nämlichen Verhältnissen aus dem trichloracetylsauren Ammoniumoxyd, nämlich durch Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure:

$$\underbrace{H_4NO\,.\,(C_2Cl_3)^\frown C_2,\,O_3}_{\text{trichloracetylsaures Ammoniumoxyd}} + x\,PO_5 = \underbrace{(C_2Cl_3)\,C_2N}_{\text{Trichlormethylcyanür}} + 4\,HO\,.\,x\,PO_5.$$

Das Trichlormethylcyanür geht als eine farblose Flüssigkeit über von 1,444 specif. Gewicht, die bei 81° C. siedet. — Kalium wirkt energisch darauf ein. Kochende Kalilauge zerlegt es in trichloracetylsaures Kali und Ammoniak.

## Methylrhodanür.

Syn. Methylsulfocyanür, Schwefelcyanmethyl. — Von Cahours entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_3NS_2 = (C_2H_3)\,.\,CyS_2$. — Es ist eine farblose, betäubend lauchartig riechende Flüssigkeit von 1,115 specif. Gewicht bei 16° C., wenig in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Es siedet zwischen 132° und 133° C.; seine Dampfdichte beträgt 2,57 (Cahours).

Man erhält dasselbe durch Destillation gleicher Theile von Kaliumrhodanür und methyloxydschwefelsaurem Kali, beide in concentrirten Lösungen gemischt, unter Beobachtung derselben Vorsichtsmaassregeln,

die S. 194 bei der Darstellung des Aethylrhodanürs angegeben sind. Das erhaltene Destillat wird auf gleiche Weise weiter behandelt, wie das Aethylcyanür. Man fängt bei nachheriger Rectification das gesondert auf, was bei 133° C. übergeht.

Wässerige Kalilauge lässt das Methylrhodanür in der Kälte unverändert; alkoholische Kalilösung zersetzt es beim Kochen in Methyldisulfuret, Ammoniak, kohlensaures Kali und Cyankalium. — Ammoniaklösung verwandelt es rasch in einen braunen, humusartigen Körper und eine weisse krystallinische Substanz von unbekannter Natur, von der sich jedoch nur wenig bildet. — Eine alkoholische Lösung von zweifach Schwefelkalium erzeugt damit Kaliumrhodanür und Methyldisulfuret: $(C_2H_3)CyS_2 + KS_2 = K.CyS_2 + (C_2H_3)S_2$. — Chlorgas wirkt im zerstreuten Lichte langsam darauf ein, wobei sich etwas Chlorcyan in Krystallen absetzt, und ein schweres, gelbes Oel sich erzeugt, welches mit Ammoniak erstarrt. — Salpetersäure von mittlerer Concentration löst es beim Erwärmen auf, ohne es jedoch zu verändern; denn beim Erkalten scheidet es sich wieder aus. Kocht man es dagegen mit starker Säure, so verwandelt es sich unter Entbindung von salpetriger Säure, Stickoxydgas und Kohlensäure in Methyldithionsäure: $HO.(C_2H_3)^\frown S_2, O_5$.

## Methylsulfuret.

Syn. Einfach-Schwefelmethyl; Methylsulfür. — Von Regnault dargestellt.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)S$. — Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von höchst unangenehmem Geruch und 0,845 specif. Gewicht bei 21° C. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich, siedet bei 41° C. Das specif. Gewicht seines Gases beträgt 2,115 (Regnault):

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Methyl . . . . . . | 1,037 |
| 1/6 Vol. Schwefeldampf . . | 1,105 |
| 1 Vol. Schwefelmethyl . . | 2,142. |

Das Methylsulfuret entsteht, wenn man eine Lösung von einfach Schwefelkalium in Holzgeist mit Methylchlorürgas sättigt, dann die Retorte unter fortwährendem Zuleiten des Gases gelinde erwärmt, und die flüchtigen Producte in einer mit Eis umgebenen Vorlage sammelt. Aus dem Destillat, einer Mischung von Schwefelmethyl und Holzgeist, wird ersteres durch Wasser abgeschieden, und dann durch öfteres Schütteln mit Wasser und durch Rectification über Chlorcalcium gereinigt. (Die hierzu benutzte Einfach-Schwefelkaliumlösung wird auf ähnliche Weise bereitet, wie S. 195 beschrieben ist. Wenn dieselbe Kaliumsulfhydrat beigemengt enthält, so findet sich hernach das Methylsulfuret durch Methylsulfhydrat verunreinigt.)

In seiner chemischen Beziehung ist das Methylsulfuret dem Aethyl-

sulfuret vollkommen analog. Seine Verbindungen finden sich weiter unten beschrieben. — Chlorgas bewirkt eine mehrfache Substitution des Wasserstoffs. Leitet man jenes Gas in trocknes, gut abgekühltes Methylsulfuret, so verwandelt sich dieses in eine gelbe ölartige Flüssigkeit, in welcher 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor ausgetauscht zu sein scheint. Sie ist wenig stabil, und lässt sich nicht unverändert destilliren. Wird dieselbe mit Chlorgas im Sonnenlichte zusammengebracht, so geht sie zuletzt in die Verbindung $C_2 Cl_3 S$ über, vielleicht Trichlormethylsulfuret. Letztere ist unverändert destillirbar, und durch einen unerträglich stinkenden Geruch ausgezeichnet.

## Methyldisulfuret.

Zweifach-Schwefelmethyl; von Cahours entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_2H_3) S_2$. — Es ist ein klares, farbloses Liquidum von widrigem Lauchgeruch, in Wasser fast ganz unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, siedet bei 112° C. (Pierre), hat ein specif. Gewicht von 1,064. Es ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Flamme unter Ausgabe von schwefliger Säure. Seine Dampfdichte beträgt 3,31 (Cahours):

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Methyl . . . | 1,037 |
| $^1/_3$ Vol. Schwefeldampf . | 2,210 |
| 1 Vol. Methyldisulfuret | 3,247. |

Das Zweifach-Schwefelmethyl entsteht durch Destillation gemischter concentrirter Lösungen von Zweifach-Schwefelkalium und methyloxydschwefelsaurem Kali, oder durch Zersetzung einer alkoholischen Lösung von Zweifach-Schwefelkalium mittelst Methylchlorürgas in derselben Weise, wie vorhin beim Einfach-Schwefelmethyl angegeben ist. Das ölartige Destillat wird mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Das bei 112° C. übergehende Product wird für sich aufgefangen.

Das Methyldisulfuret wird durch Kochen mit concentrirter Kalilösung nicht verändert. — Concentrirte Salpetersäure oxydirt es zu Methyldithionsäure. — Chlorgas wirkt heftig darauf ein, und verwandelt es in eine ambrafarbene Masse, die in rhombischen, stark glänzenden Tafeln krystallisirt. Durch noch längere Behandlung mit Chlor werden diese Krystalle weiter zersetzt, und in eine gelbliche, später sich rubinroth färbende Flüssigkeit verwandelt, die aus einem Gemenge von Chlorschwefel und dem Körper $C_2Cl_3S$ besteht. — Brom bewirkt eine ähnliche Zersetzung.

## Methyltrisulfuret.

Dreifach-Schwefelmethyl, ist ebenfalls von Cahours entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_2H_3)S_3$. — Diese schwere, etwas gelblich gefärbte, ölartige Flüssigkeit, welche sich in ihren Eigenschaften von der vorigen wenig unterscheidet, bildet sich durch Destillation concentrirter Auflösungen von Fünffach-Schwefelkalium und methyloxydschwefelsaurem Kali. Anfangs geht Methyldisulfuret über; später, wenn die Siedetemperatur auf 200° C. gestiegen ist, erscheint das Trisulfuret. Man erhält es auch als Nebenproduct bei der Gewinnung des Disulfurets. Bei der Destillation des rohen Disulfurets steigt nämlich der Siedepunkt zuletzt über 160° C., bei welcher Temperatur grösstentheils Trisulfuret übergeht.

## Verbindungen des Einfach-Schwefelmethyls.

Das Einfach-Schwefelmethyl verbindet sich, nach Loir, unter denselben Verhältnissen, wie das Einfach-Schwefeläthyl (s. S. 198), mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid zu Doppelsalzen von ähnlichen Eigenschaften und analoger Zusammensetzung, wie die oben beschriebenen.

Von den Verbindungen, welche das Einfach-Schwefelmethyl mit Schwefelwasserstoff und Schwefelmetallen, sowie mit Schwefelkohlenstoff eingeht, gilt dasselbe, was S. 199 über die entsprechenden Aethylverbindungen gesagt ist.

## Methylsulfhydrat.

Syn. Methylmercaptan, Schwefelwasserstoff-Schwefelmethyl, Methylschwefelwasserstoffsäure. — Von Dumas und Peligot entdeckt, von Gregory genauer beschrieben.

Zusammensetzung: $HS.C_2H_3S$. — Es ist eine sehr flüchtige, dem Mercaptan ähnlich, aber noch viel intensiver riechende Flüssigkeit, leichter als Wasser und nur wenig darin löslich; siedet bei 21° C.

Es bildet sich durch Erhitzen einer Mischung von Kaliumsulfhydrat und schwefelsaurem Methyloxyd; oder durch Destillation gleicher Theile concentrirter Lösungen von methyloxydschwefelsaurem Kali und Kaliumsulfhydrat (beide von etwa 1,25 specif. Gewicht), bei gelinder Wärme aus dem Wasserbade. Das in einer stark abgekühlten Vorlage gesammelte Destillat wird zur Entfernung des beigemengten Schwefelwasserstoffs mit verdünnter Kalilauge geschüttelt, und die davon wieder abgehobene Verbindung durch Rectification über Chlorcalcium weiter gereinigt.

Die dem Methylsulfhydrat entsprechenden Verbindungen des Einfach-Schwefelmethyls mit Schwefelmetallen sind noch wenig bekannt. Nach Gregory erzeugt Methylsulfhydrat in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd einen gelben Niederschlag, wahrscheinlich $PbS.C_2H_3S$. — Mit Quecksilberoxyd giebt das Methylsulfhydrat unter Ausscheidung von 1 At. Wasser eine weisse Verbindung, welche in heissem Alkohol

löslich ist, und daraus in glänzenden Blättern krystallisirt, die bei 100° C. noch nicht schmelzen ($HgS . C_2H_3S$?).

## Kohlensulfid-Methyl.

Methylsulfocarbonat (Berzelius). — Von Cahours dargestellt.

Zusammensetzung: $C_2H_3S . CS_2$. — Diese Aetherart ist eine gelbliche ölartige Flüssigkeit von stark durchdringendem Geruch, unlöslich in Wasser; mit Aether und Alkohol leicht mischbar. Sie hat ein specif. Gewicht = 1,159 bei 18° C., siedet bei ohngefähr 204° C. Ihre Dampfdichte ist 4,65 (Cahours). Sie enthält demnach 1 Vol. Kohlensulfiddampf und 1 Vol. Methylsulfuret zu 1 Vol. condensirt:

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Methylsulfuret . . . . . | 2,142 |
| 1 Vol. Kohlensulfid . . . . . . | 2,626 |
| 1 Vol. Kohlensulfid-Methyl . . . | 4,768. |

Das Kohlensulfid-Methyl entsteht durch Destillation gemengter concentrirter wässeriger Lösungen von methyloxydschwefelsaurem Kalk und Kohlensulfid-Kalium. Das mit dem Wasser in die Vorlage übergehende, darin zu Boden sinkende gelbe Oel wird über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Was bei 200° C. überdestillirt, wird für sich aufgefangen, und dieses Product noch einige Male der fractionirten Destillation unterworfen, bis man es von constantem Siedepunkte erhält.

Alkoholische Kalilösung zerlegt die Verbindung in äthyloxydsulfokohlensaures Kali und Einfach-Schwefelmethyl. — Brom wirkt energisch darauf ein, und verwandelt sie in eine orangerothe Krystallmasse, im Aussehen dem zweifach-chromsauren Kali sehr ähnlich, welche im Wasser und Alkohol unlöslich ist und auch von Aether nur in geringer Menge aufgenommen wird. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich die bromhaltige Substanz in zarten orangerothen, sehr glänzenden Krystallnadeln ab. Ihrer Zusammensetzung entspricht die Formel: $C_2 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Br \end{matrix} \right\} S . CS_2$. Sie würde demnach Kohlensulfid-Methyl sein, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Brom vertreten ist. — Chlor bringt eine ähnliche Metamorphose hervor. — Mässig concentrirte Salpetersäure oxydirt dieselbe beim Erwärmen unter Bildung von Schwefelsäure und salpetrigsauren Dämpfen.

Eine der Aethylsulfokohlensäure entsprechende Methylsulfokohlensäure ist noch nicht dargestellt worden, eben so wenig kohlensaures Schwefelmethyl, Schwefelmethyl-Kohlensäure, Methyldithiocarbonat, sulfocarbaminsaures Methyloxyd und oxysulfocyansaures Methyloxyd, deren Analoga aus der Aethylreihe oben beschrieben sind.

## Methyloxydsulfokohlensäure.

Syn. Methylschwefelkohlensäure; Methylxanthogensäure.

Zusammensetzung: $HO . CS_2 + C_2H_3O . CS_2$. — Diese Säure ist noch nicht im freien Zustande dargestellt, sondern nur in Verbindung mit wenigen Basen bekannt.

Methyloxydsulfokohlensaures Kali, $KO . CS_2 + C_2H_3O . CS_2$, bildet sich beim Vermischen einer Auflösung von Kalihydrat in Holzgeist mit Schwefelkohlenstoff, und krystallisirt aus dieser Lösung in seideglänzenden Nadeln. Durch Jod erfährt dieses Salz die nämliche Metamorphose, welche wir bereits beim äthylsulfokohlensauren Kali kennen gelernt haben. Die Producte sind verschieden, je nachdem man das Jod mit einer Auflösung des Salzes in Wasser oder in Holzgeist zusammenbringt, oder, was vielleicht das Richtigere ist, je nachdem dabei eine Temperaturerhöhung nicht erfolgt, oder die Mischung sich erhitzt. Im ersteren Falle bildet sich Jodkalium und Methyldioxysulfocarbonat, im zweiten Falle Jodkalium und Kohlensulfid-Methyloxyd unter Freiwerden von Kohlenoxyd und Schwefel.

Das methyloxydsulfokohlensaure Bleioxyd, $PbO . CS_2 + C_2H_3O . CS_2$, ist nicht näher untersucht.

Den methyloxydsulfokohlensauren Salzen reiht sich auch das Kohlensulfid-Methyloxyd-Aethyloxyd, $C_2H_3O . CS_2 + C_4H_5O . CS_2$, an, insofern man es als methyloxydsulfokohlensaures Aethyloxyd betrachten kann. Diese von Chancel entdeckte Verbindung ist ein klares, hellgelbes Liquidum von starkem, nicht unangenehmem, ätherartigen Geruch und süssem Geschmack, unlöslich im Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein specif. Gewicht ist 1,123 bei 11° C. Es siedet bei 179° C., und destillirt unverändert über. Die Dampfdichte beträgt 4,652 (Chancel). Es ist leicht entzündlich und brennt mit blauer Schwefelflamme.

Es entsteht durch trockne Destillation einer innigen Mischung äquivalenter Mengen von äthersulfokohlensaurem und methyloxydschwefelsaurem Kali (27 Thle. auf 35 Thle.). Man erhält dann etwa 22 Thle. dieser schweren ölartigen Flüssigkeit, die durch Schütteln mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium leicht zu reinigen ist.

Mit Ammoniak verwandelt es sich in sulfocarbaminsaures Aethyloxyd (Xanthogenamid) und Methylsulfhydrat: $(C_2H_3O . CS_2 + C_4H_5O . CS_2) + H_3N = C_4H_5O . \left\{ \begin{matrix} CO, H_2N \\ CS_2 \end{matrix} \right. + HS . C_2H_3S.$

## Kohlensulfid-Methyloxyd.

Syn. Methyloxysulfocarbonat. — Von Zeise und von Cahours untersucht.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . CS_2$. — Es ist ein dünnflüssiges,

gelbliches Liquidum von starkem, etwas aromatischem Geruch und süssem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein specif. Gewicht ist 1,143 bei 15° C. Es siedet bei 170° bis 172° C., und lässt sich unverändert destilliren; bleibt bei 0° C. noch flüssig. Seine Dampfdichte beträgt 4,266 (Cahours), der Condensation von 1 Vol. Methyloxyd und 1 Vol. Schwefelkohlenstoff zu 1 Volumen entsprechend:

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Methyloxyd . . . . . . . | 1,591 |
| 1 Vol. Schwefelkohlenstoffdampf . . | 2,626 |
| 1 Vol. Kohlensulfid-Methyloxyd . . | 4,217. |

Es lässt sich nicht entzünden, aber sein Dampf brennt mit leuchtender Flamme unter Ausgabe von schwefliger Säure.

Das Kohlensulfid-Methyloxyd entsteht, wenn man eine Lösung von methyloxydsulfokohlensaurem Kali in Holzgeist mit so viel feingepulvertem Jod versetzt, bis die Flüssigkeit anfängt, dadurch gefärbt zu werden. Sie erhitzt sich dabei, und eine reichliche Gasentwickelung erfolgt (der Hauptsache nach Kohlenoxyd mit Schwefelwasserstoff gemengt) unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel und Jodkalium. Aus der davon abgegossenen Lösung fällt Wasser die obige Verbindung als ein schweres Oel, welches durch wiederholte Rectification zu reinigen ist:

$(KO . CS_2 + C_2H_3O . CS_2) + J = C_2H_3O . CS_2 + KJ + CO + S.$

Auch hier ist das nächste Product der Einwirkung des Jods auf methyloxydsulfokohlensaures Kali, Methyldioxysulfocarbonat: $C_2H_3O . C_2 (S_4O)$, welches sich dann, wie die correspondirende Aethylverbindung, beim Erhitzen in $C_2H_3O . CS_2$, Kohlenoxyd und Schwefel, zerlegt.

Wird das Kohlensulfid-Methyloxyd mit einer alkoholischen Kalilauge versetzt, so scheidet sich nach einigen Stunden kohlensaures Kali als weisses Krystallpulver aus, und die Lösung enthält Methylsulfhydrat, $C_2H_3O . CS_2 + KO . HO = HS . C_2H_3S + KO . CO_2$. Bei längerer Einwirkung erzeugt sich ausserdem noch methyloxydsulfokohlensaures Kali. — Chlorgas wirkt schon im zerstreuten Lichte darauf ein, und erzeugt damit einen schön krystallisirenden Körper. Durch einen Ueberschuss von Chlor im directen Sonnenlichte verschwinden die Krystalle, und es entsteht eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei noch länger fortgesetzter Einwirkung sich zuletzt wieder in weisse Krystallnadeln verwandelt. Die Natur und Zusammensetzung dieser Körper ist noch nicht bekannt.

Das Methyldioxysulfocarbonat, $C_2H_3O . C_2 (S_4O)$, ist von Desains dargestellt, indem er eine wässerige Lösung von methyloxydsulfokohlensaurem Kali so lange mit einer Lösung von Jod in Holzgeist versetzte, bis sie anfing, sich dauernd schwach zu färben. Dasselbe schied sich dabei in ölartigen Tropfen von obiger Zusammensetzung aus. Diese Bildungsweise ist der des Aethyldioxysulfocarbonats vollkommen analog. Die Verbindung ist sonst nicht weiter untersucht.

Methylseleniet und Methyltelluriet sind noch nicht bekannt.

## Methylwasserstoff.

Syn. Methylol, leichter Kohlenwasserstoff, Wasserstoffsubcarburet; auch Sumpfgas und Grubengas genannt.

Zusammensetzung: $C_2H_4 = (C_2H_3)\,H$. — Es ist ein farb- und geruchloses Gas, welches bis jetzt auf keine Weise, weder durch Druck noch durch starke Temperaturerniedrigung hat condensirt werden können; kaum löslich in Wasser (dasselbe nimmt nur $^1/_{27}$ seines Volumens davon auf), wenig löslicher in Alkohol.

Sein specif. Gewicht beträgt 0,558 (Thomson), und es enthält demnach $^1/_2$ Vol. Methyl und $^1/_2$ Vol. Wasserstoff, ohne Condensation zu 1 Volumen verbunden:

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Methyl . . . . . | 0,519 |
| $^1/_2$ Vol. Wasserstoff . . . . | 0,034 |
| | 0,553. |

Das Methylwasserstoffgas ist durch einen flammenden Körper leicht entzündbar und brennt mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme. Zur vollständigen Verbrennung bedarf es 2 Vol. Sauerstoff, womit es 2 Vol. Wasserdampf und 1 Vol. Kohlensäure erzeugt. Ein solches Gemenge von 1 Vol. Methylwasserstoff und 2 Vol. Sauerstoff bewirkt beim Entzünden eine noch weit heftigere Explosion als gewöhnliches Knallgas. Dieselbe ist schwächer, aber doch immer noch sehr heftig, wenn man statt der 2 Vol. Sauerstoff gegen 8 Vol. atmosphärische Luft damit mischt und entzündet.

Der Methylwasserstoff ist schwierig vollkommen rein zu erhalten. Am reinsten gewinnt man ihn durch Zersetzung des Methylzinks $(C_2H_3)$ Zn mittelst Wasser: $(C_2H_3)Zn + HO = ZnO + (C_2H_3)H$. Beim Erhitzen von Jodmethyl mit Zink in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre bildet sich Methylzink als eine sehr flüchtige selbstentzündliche Flüssigkeit, die mit Wasser in Berührung unter lebhafter Wärmeentwickelung die obige Zersetzung erleidet. Weit vortheilhafter, jedoch nicht so rein, erhält man es durch Erhitzen von krystallisirtem essigsauren Natron mit Natron-Kalk: $NaO\,.\,(C_2H_3)^\frown C_2, O_3 + NaO\,.\,HO = (C_2H_3)\,H + 2\,(NaO\,.\,CO_2)$. Man mischt 1 Thl. des ersteren mit etwa 4 Thln. des letzteren so innig wie möglich, füllt damit eine weite, am hinteren Ende zugeschmolzene Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase so weit an, dass bei horizontaler Lage der über der Mischung bleibende freie Raum eben so gross ist, wie der, den die Mischung selbst einnimmt, und erhitzt vom hinteren Ende an vorsichtig und gelinde mit einer Berzelius'schen Spiritusflamme. Es ist bei aller Vorsicht kaum zu vermeiden, dass sich die Masse etwas grau färbt, und dass mit dem Methylwasserstoff zugleich ein wenig freier Wasserstoff gebildet wird, ne-

ben einem anderen gasförmigen Körper, der durch concentrirte Schwefelsäure absorbirbar ist. Um das entweichende Gas von letzterem zu trennen, leitet man es durch eine U förmig gebogene mit durch Schwefelsäure befeuchteten Bimssteinstücken gefüllte Röhre, und fängt es dann über Wasser oder Quecksilber auf, wobei natürlich starker Druck dieser Flüssigkeiten zu vermeiden ist, weil sich sonst die erhitzte Glasröhre ausblasen würde. Zum Auffangen des Gases kann man sich des S. 235 abgebildeten Gasometers bedienen. Ich habe ein solches, durch Schwefelsäure gereinigtes Gas untersucht und darin auf 92 Proc. Methylwasserstoff 8 Proc. freies Wasserstoffgas gefunden.

Das Methylwasserstoffgas bildet sich ebenfalls neben Kohlensäure aus dem Alkohol, wenn man dessen Dämpfe durch eine rothglühende Röhre leitet: $2 (C_4H_6O_2) = 3 (C_2H_3 . H) + 2 CO_2$. Ueberhaupt ist es ein fast nie fehlender Bestandtheil der bei der trocknen Destillation organischer kohlenstoffreicher Körper auftretenden gasförmigen Producte. Unter anderen ist das aus Steinkohlen, Oelen oder Holz gewonnene Leuchtgas sehr reich an jenem Gas. Es enthält oft gegen 80 Procent davon. Das ölbildende Gas $C_4H_4$ selbst zerlegt sich bei starker Rothglühhitze in Kohle, welche sich abscheidet, und in Methylwasserstoff: $C_4H_4 = C_2 + (C_2H_3) H$. Daher kommt es, dass die letzten Producte der trocknen Destillation z. B. von Steinkohlen, wenn die Temperatur sehr hoch geworden ist, wenig oder gar kein ölbildendes Gas mehr enthalten.

In der Natur trifft man das Methylwasserstoffgas häufig an als Product in Verwesung und Fäulniss begriffener organischer Substanzen. In grösster Menge bildet es sich in den Steinkohlenlagern durch eine bis jetzt nicht genügend erklärte, langsam fortschreitende, freiwillige Zersetzung der Steinkohlen. Mit mehr oder weniger Kohlensäure und Stickstoff gemengt, sammelt es sich in den unterirdischen Höhlungen des Flötzgebirges an und ist oft so stark darin comprimirt, dass, wenn die Grubenarbeiter beim Abbau der Kohlenlager einer solchen Stelle nahe kommen, es sich plötzlich Bahn bricht und dann aus den dadurch entstandenen Spalten anhaltend und in desto rascherem Strome hervordringt, je niedriger der Barometerstand ist. — Die im Wesentlichen aus Methylwasserstoff bestehende Gasmischung dieses Ursprungs führt den Namen Grubengas (*Pitgas*). Dadurch, dass es sich in den Steinkohlengruben mit der atmosphärischen Luft mischt, entstehen die den Arbeitern so gefährlichen explosiven Gemenge, schlagende Wetter, feurige Schwaden genannt, welche, durch die Grubenlichter entzündet, so oft die furchtbarsten Explosionen und Zerstörungen verursachen.

Der Gehalt der Grubengase verschiedenen Ursprungs an Methylwasserstoff ist natürlich verschieden, je nachdem sie mehr oder weniger Luft beigemengt enthalten. Fast immer aber ist darin das Verhältniss des Stickstoffs zum Sauerstoff grösser, als in der atmosphärischen Luft, woraus man schliessen darf, dass ein Theil des Sauerstoffs zur Oxydation der Kohlenbestandtheile gedient hat.

Die an vielen Stellen der Erdoberfläche aus dem Boden hervordringenden brennbaren Gase, wahrscheinlich ähnlichen Ursprungs, bestehen im Wesentlichen ebenfalls aus Grubengas. Das von Thomson untersuchte brennbare Gas, welches in der Nähe von Glasgow an dem Ufer eines Baches bei Bedlay hervordringt, und angezündet oft wochenlang fortfährt, mit gelblicher Flamme zu brennen, enthält gegen 88 Procent Methylwasserstoff. Das viel genannte heilige Feuer von Baku ist, nach Hess, ebenfalls entflammtes Grubengas, worin neben Methylwasserstoff nur wenige Procente Stickgas und Kohlensäure und ausserdem noch Dämpfe von Steinöl enthalten sind.

Eine andere, der obigen ähnliche Bildung des Methylwasserstoffs findet auf dem schlammigen Boden stehender Wässer in Folge von Fäulniss der daselbst befindlichen Pflanzenüberreste Statt. Die Gasblasen, welche aus den meisten Sumpfwässern emporsteigen, wenn man den Grund derselben aufrührt, bestehen in der Regel aus Methylwasserstoff und Kohlensäure. Man pflegt dieses Gasgemenge mit dem Namen Sumpfgas zu bezeichnen, und gebraucht auch häufig die Namen Sumpfgas und Grubengas für den gemeinschaftlichen Hauptbestandtheil beider, den Methylwasserstoff selbst.

Das Methylwasserstoffgas ist an und für sich nicht giftig, eingeathmet wirkt es nur, wie der Stickstoff und die Kohlensäure, negativ schädlich, insofern einer damit geschwängerten Luft die zur normalen Respiration nöthige Menge Sauerstoff fehlt. Die ungesunde Beschaffenheit sumpfiger Gegenden wird sicherlich nicht durch den dem stagnirenden Wasser entquellenden Methylwasserstoff verursacht; denn in diesem Falle würden auch die Grubenarbeiter in den Kohlenbergwerken, welche beständig in einer Methylwasserstoff enthaltenden Atmosphäre athmen, an Wechselfieber und ähnlichen Krankheiten leiden, was bekanntlich keineswegs der Fall ist. Wenn daher die in sumpfigen und morastigen Gegenden herrschenden Epidemien, gewiss nicht mit Unrecht, den Ausdünstungen der Sümpfe zugeschrieben werden, so dürfte anzunehmen sein, dass andere, gleichzeitig auftretende, vielleicht schwefel- oder stickstoffhaltige Gase jene Krankheiten erzeugen.

Der Methylwasserstoff gehört zu den einfachsten und zugleich beständigsten organischen Verbindungen. Durch starke elektrische Funken, welche man anhaltend hindurchgehen lässt, wird er theilweise zerlegt, indem das Volumen sich vergrössert, in Wasserstoff und sich ausscheidende mit Terpentinölgeruch behaftete Kohle. Das feuchte Gas erleidet diese Veränderung viel rascher als trocknes. Eine ähnliche partielle Zersetzung erfolgt, wenn man Methylwasserstoff durch eine weissglühende Porzellanröhre leitet. Das austretende Gas besitzt einen brenzlichen Geruch und setzt in einem mit Schwefelsäure gefüllten Gefässe, durch welches man es passiren lässt, ölartige Tropfen ab, die sich mit der Schwefelsäure dunkelbraun färben. Wahrscheinlich enthalten die-

selben Phenylwasserstoff, Naphtalin und andere kohlenstoffreiche Kohlenwasserstoffe.

Das reine Methylwasserstoffgas wird weder durch Chlorschwefel, Phosphorsuperchlorid oder Antimonsuperchlorid, noch durch Jod, noch durch rauchende Salpetersäure und Schwefelsäure verändert. — Brom wirkt nur langsam darauf ein. — Mit Chlor vereinigt es sich leicht unter Bildung von Salzsäure und erzeugt damit eine Reihe von Substitutionsproducten, worin der Wasserstoff Atom für Atom durch Chlor vertreten ist. Beide wirken im Dunkeln nicht auf einander ein, dagegen erfolgt die chemische Action leicht im zerstreuten Lichte, und nicht selten mit heftiger Explosion, wenn man ein Gemenge von 1 Vol. Methylwasserstoffgas und 3 Vol. Chlorgas dem hellen Tageslichte aussetzt, momentan, wenn es von den directen Sonnenstrahlen getroffen wird. Die Heftigkeit dieser Zerlegung lässt sich dadurch vermindern, dass man die Mischung mit einem indifferenten Gase, z. B. Kohlensäure, verdünnt. Auf diese Weise ist es Dumas gelungen, das Methylwasserstoffgas in Kohlensuperchlorid, $C_2Cl_4$, zu verwandeln, welches man deshalb auch als Trichlormethylchlorür ansehen könnte: $(C_2H_3)H + 8\,Cl = (C_2Cl_3)\,Cl + 4\,HCl$. Diesem Endproducte geht die Bildung von Formylchlorid, $H^\frown C_2, Cl_3$, vorauf. Die Verbindung, welche man durch Austausch von nur 1 Atom Wasserstoff des Methylwasserstoffs gegen Chlor erhält, $C_2H_3Cl$, hat, wie die Formel zeigt, gleiche Zusammensetzung mit dem Methylchlorid. Doch scheint es mit diesem nicht identisch zu sein. Versuche, welche ich in dieser Richtung mit Varrentrapp anstellte, haben ergeben, dass gleiche trockne Volumen Chlor und Methylwasserstoff, nachdem sie sich im Dunkeln vollkommen gemengt hatten, im zerstreuten Lichte ohne Volumenveränderung ein Gemenge gleicher Volumen von Chlorwasserstoff und einem chlorhaltigen Gase gaben, welches die Zusammensetzung des Methylchlorürs besass, von diesem aber sich wesentlich dadurch unterscheidet, dass es in viel geringerem Maasse von Alkohol gelöst wird. Möglicher Weise ist dieses Product Chlormethylwasserstoff, $C_2\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}H$, welches mit dem Methylchlorür gleiche Zusammensetzung hat.

Wenn man erwägt, dass ein Gemenge gleicher Volumen Methylgas und Wasserstoffgas dasselbe specifische Gewicht besitzt, zur Verbrennung dieselbe Menge Sauerstoff erfordert und eben so viel Kohlensäure erzeugt, wie ein gleich grosses Volumen Methylwasserstoff, und wenn man dazu in Betracht zieht, dass überhaupt das Methyl in seinen Eigenschaften dem Methylwasserstoff sehr nahe kommt, so gewinnt die Vermuthung Raum, dass manche Gasgemenge, in denen man Methylwasserstoff gefunden hat, neben diesem oder vielleicht statt desselben ein Gemenge von Methyl und Wasserstoff enthalten. Diese Annahme wird sogar noch durch die von Melsens gemachte Beobachtung unterstützt, dass bei der Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas neben dem Kohlensuperchlorid sich

ausserdem Krystalle von Kohlensesquichlorid, $C_2Cl_3$, erzeugten, die offenbar nicht vom Methylwasserstoff deriviren, wohl aber von Methyl herrühren können. Dieses Verhalten gegen Chlor und die Diffusionsverhältnisse (mit Anwendung des von Frankland benutzten Diffusionseudiometers) werden über diese allerdings schwierig zu beantwortende Frage am ehesten Aufschluss geben.

## Propyl.

Dieses Radical, von der Zusammensetzung $C_6H_7$, ist bis jetzt noch nicht mit Sicherheit bekannt. Wahrscheinlich ist dasselbe unter den flüchtigen ölartigen Producten enthalten, welche sich bei der Elektrolyse einer concentrirten wässerigen Lösung von buttersaurem Kali an dem positiven Pole absondern. Auch die Verbindungen dieses Radicals sind erst wenig studirt. So ist unter anderen das dem Aethyloxyd correspondirende Propyloxyd, $C_6H_7O$, noch nicht dargestellt. Die wenigen bekannten Propylverbindungen sind aus dem Propylalkohol gewonnen.

### Propyloxydhydrat.

Propylalkohol ist erst im vorigen Jahre von Chancel entdeckt, und zwar als Bestandtheil des rohen Fuselöls nachgewiesen, welcher bei der Reinigung des aus Weintrebern bereiteten Branntweins in Frankreich gewonnen wird.

Zusammensetzung: $C_6H_7O.HO$. — Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm obstartigem, berauschendem Geruch, leichter als Wasser und darin leicht löslich, obgleich nicht, wie der gewöhnliche Alkohol, in allen Verhältnissen damit mischbar. Es siedet bei 96° C., also bei einer 18° C. höheren Temperatur als das homologe Aethyloxydhydrat. Seine Dampfdichte beträgt 2,02. Dies entspricht der Verbindung von ½ Vol. des hypothetischen Propyloxyddampfes und ½ Vol. Wasserdampf zu 1 Volumen ohne Condensation:

| | |
|---|---|
| ½ Vol. Propyloxyddampf . . . . . . | 1,763 |
| ½ Vol. Wasserdampf . . . . . . . . | 0,312 |
| 1 Vol. Propyloxydhydratdampf . . . | 2,075. |

Das von Chancel angewandte Verfahren, den Propylalkohol aus jenem rohen Fuselöl abzuscheiden, ist in den Details noch nicht von ihm beschrieben. Er hat die bei der Destillation grosser Quantitäten desselben zuerst übergehenden Mengen wiederholt rectificirt, dann mit trocknem kohlensauren Kali geschüttelt, darauf noch mit geschmolzenem Aetzkali 24 Stunden digerirt und hiervon abdestillirt. Aus diesem Destillationsproduct erhielt er den Propylalkohol rein und frei von Aethyloxyd-

hydrat, wovon in dem rohen Fuselöl immer noch beträchtliche Mengen enthalten sind.

Beim Vermischen des Propyloxydhydrats mit concentrirter Schwefelsäure entsteht

### Propyloxydschwefelsäure.

Wird jene Mischung, nachdem sie mit Wasser verdünnt ist, mit kohlensaurem Kali neutralisirt, die Salzlösung darauf bei 100° C. zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit siedendem starken Alkohol ausgezogen, so krystallisirt beim Erkalten desselben

Propyloxydschwefelsaures Kali, $KO . SO_3 + C_6H_7O . SO_3$, in feinen, im Wasser leicht löslichen Nadeln aus.

Eine der Aethersulfokohlensäure entsprechende Propylverbindung, an Kali gebunden, das propyloxydsulfokohlensaure Kali, $KO . CS_2 + C_6H_7O . CS_2$, entsteht durch Vermischen einer Lösung von Kalihydrat in Propyloxydhydrat mit Schwefelkohlenstoff.

### Propylcyanür.

Syn. Butyronitril. Von Dumas, Malaguti und Leblanc entdeckt.

Zusammensetzung: $C_8H_7N = (C_6H_7)Cy$. — Es ist ein dünnflüssiges Liquidum von angenehm aromatischem, an das Bittermandelöl erinnerndem Geruch von 0,795 specifischem Gewicht bei 12,5° C. Es siedet bei 118,5° C. (108,5° C.?).

Man erhält dasselbe durch Destillation von trocknem buttersauren Ammoniumoxyd oder von Butyramid mit wasserfreier Phosphorsäure, oder auch wenn man die Dämpfe von Butyramid über dunkelrothglühenden Kalk streichen lässt. — Sein Verhalten gegen kochende Kalilauge und Kalium ist dem des Aethylcyanürs entsprechend. Durch erstere wird es in Ammoniak und buttersaures Kali verwandelt; letzteres erzeugt damit Cyankalium nebst einem Gemenge von Wasserstoff und einem gasförmigen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Propylengas, $C_6H_6$.

## Butyl.

Identisch mit dem früher von mir Valyl genannten Radicale der Butylverbindungen, aus denen es sich direct abscheiden lässt. Derselbe Körper findet sich auch unter den Oxydationsproducten der Valeriansäure, welche sich bei der Elektrolyse ihres Kalisalzes am positiven Pole absondern.

Zusammensetzung: $C_8H_9$. — Das Butyl ist eine leichtbewegliche wasserhelle Flüssigkeit von nicht unangenehmem ätherartigen Geruch und fadem, hintennach brennendem Geschmack, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Es hat nur 0,694 specifisches Gewicht bei 18° C., siedet bei 108° C. und destillirt unverändert über. Seine Dampfdichte ist gleich 4,053 gefunden:

| | |
|---|---|
| 4 Vol. Kohlendampf . . . | 3,320 |
| 9 Vol. Wasserstoffgas . . | 0,631 |
| 1 Vol. Butyldampf . . . | 3,951. |

Es ist leicht entzündlich und verbrennt mit stark leuchtender, russender Flamme. Chlorcalcium wird davon in einiger Menge aufgelöst.

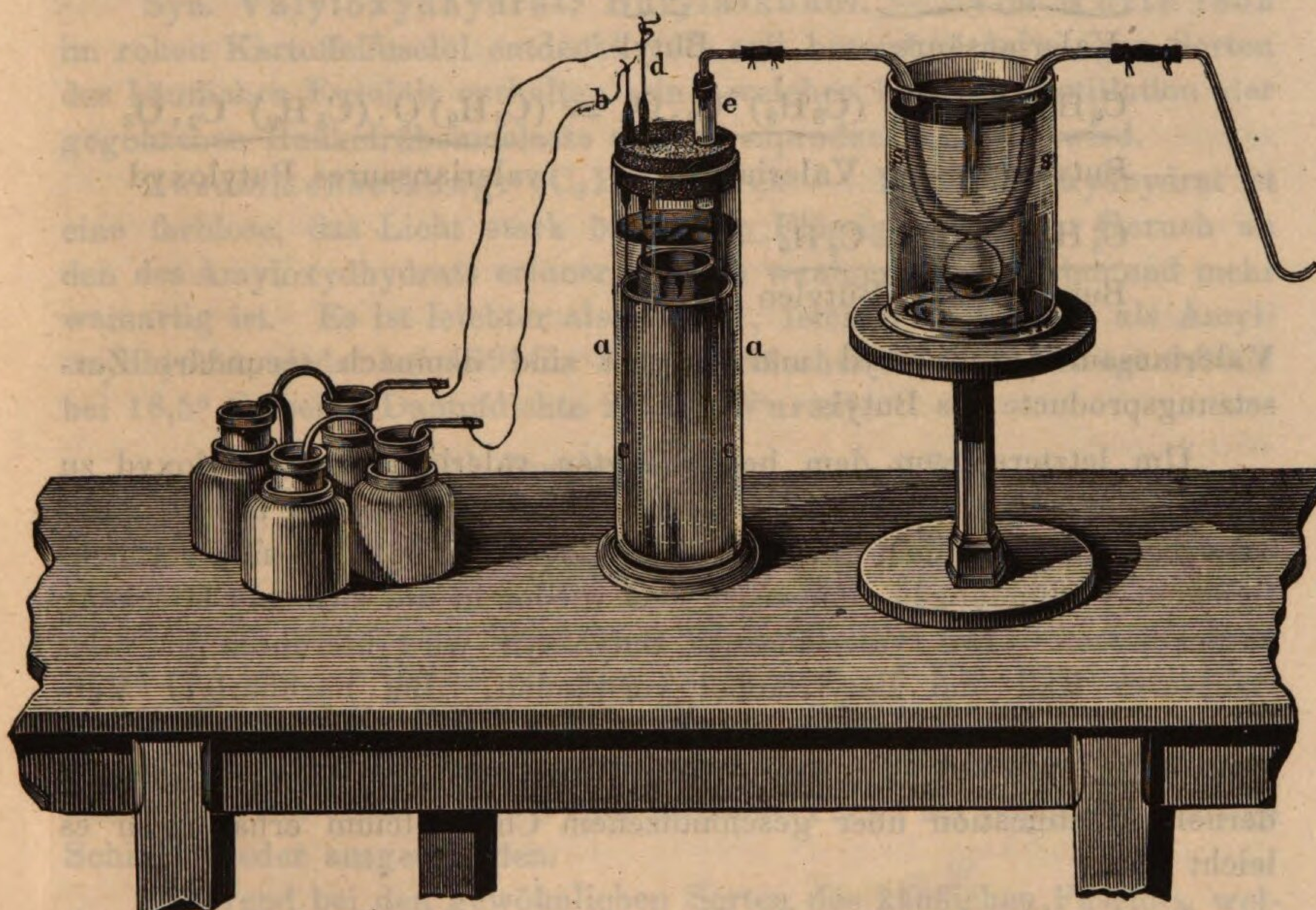
Wurtz hat das Butyl aus Butyljodür durch Einwirkung von Kalium dargestellt. Beide, in einer starken hermetisch verschlossenen Glasröhre mehrere Tage lang auf 100° C. erhitzt, wirken langsam auf einander; das Kalium quillt auf und verwandelt sich endlich in Jodkalium, welches mit Butyl imprägnirt ist. Ein Ueberschuss von Kalium ist nöthig, damit alles Jodbutyl zersetzt werde. Wenn man hernach die Röhre öffnet, so entweicht zuerst Butylengas, $C_8H_8$, darauf beim gelinden Erwärmen Butylwasserstoffgas, $(C_8H_9)H$, welches sich durch starke Kältemischung zu einem Liquidum condensirt, und zuletzt nach stärkerem Erhitzen bei etwa 105° bis 108° C. Butyl von den angegebenen Eigenschaften, welches sich durch Rectification völlig rein erhalten lässt. — Das Butylen und Butylwasserstoff sind als secundäre Producte einer partiellen Zersetzung des Butyls zu betrachten.

Zur Darstellung des Butyls durch Elektrolyse von valeriansaurem Kali dient zweckmässig der S. 235, Fig. 5 und 6, abgebildete Apparat, oder besser die einfache Vorrichtung Fig. 8. In dem mit einem Kork verschliessbaren Glascylinder *aa* von ohngefähr 12 Zoll Höhe und $2^1/_2$ Zoll innerem Durchmesser steht ein cylindrisch gebogenes, an der Glaswand anliegendes Kupferblech *cc*, welches in den Kupferdraht *b* ausläuft. Innerhalb desselben befindet sich in geringem Abstande ein anderer aus Platinblech geformter Cylinder, an welchen ein starker Platindraht *d* angelöthet ist, und welcher zur Vermeidung des Contacts mit dem Kupfercylinder auf dem Boden des Gefässes von einem dünnen Glasring umschlossen ist.

So weit die beiden Drähte den Kork passiren, sind sie in dünnen Glasröhrchen mittelst Siegellack eingekittet. Ausserdem umschliesst der Kork noch eine kurze, an beiden Seiten offene Glasröhre *e* von etwa $^1/_2$ Zoll innerem Durchmesser. Durch diese Röhre wird der Cylinder, nachdem oben der Kork mit Siegellack sorgfältig verkittet ist, bis zu $^5/_6$ seiner Höhe mit einer concentrirten wässerigen Lösung von valeriansaurem Kali (die kein Chlorkalium enthalten darf) gefüllt, und dann der Kupferdraht *b* mit dem negativen Pole, der Platindraht *d* mit dem posi-

tiven Pole einer Bunsen'schen galvanischen Batterie von 4 bis 6 Elementen verbunden. An beiden Elektroden findet sogleich lebhafte Gasentwickelung Statt, und auf der Oberfläche der Flüssigkeit scheiden sich alsbald gelblich gefärbte ölartige Tropfen ab, deren Menge beständig zunimmt, so dass die Salzlösung schon nach einigen Stunden mit einer $^1/_4$ Zoll hohen Schicht dieser flüchtigen öligen Substanz bedeckt ist. Man hebt dieselbe am besten von Zeit zu Zeit mittelst einer in die Röhre *e*

Fig. 8.




eingesenkten Glaspipette ab. Um auch noch den Theil derselben zu gewinnen, welcher in den entweichenden Gasen abdunstet, leitet man dieselben durch ein Uförmig gebogenes Rohr *s*, welches auf — 16° C. abgekühlt ist. Den Zersetzungsapparat selbst stellt man in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäss, damit sich die Temperatur während der Elektrolyse nicht zu sehr erhöhe.

Am negativen Pole wird hierbei, wie besondere Versuche ergeben haben, nur Wasserstoff frei, am positiven Pole tritt kein Sauerstoff auf, sondern statt dessen Kohlensäure, gemengt mit Butylengas (Ditetrylgas): $C_8H_8$. Die ölartige, ebenfalls am + Pole sich bildende Flüssigkeit ist ein Gemenge von Butyl und valeriansaurem Butyloxyd.

Jene ziemlich complicirt erscheinende Zersetzung lässt sich sehr einfach auf folgende Weise interpretiren. Am + Pole kommt wasserfreie Valeriansäure mit Sauerstoff im *status nascens* in Berührung und wird

von diesem oxydirt, nämlich in Butyl und Kohlensäure verwandelt, von der ein Theil mit dem am — Pole frei werdenden Kali zu kohlensaurem Kali sich verbindet, ein anderer Theil gasförmig entweicht. Ein anderer Theil Sauerstoff wirkt partiell weiter oxydirend auf das Butyl, und verwandelt es theils in Butyloxyd, welches sich mit Valeriansäure zu valeriansaurem Butyloxyd verbindet, theils unter Wasserbildung in Butylen:

$$\underbrace{(C_8H_9)^\frown C_2, O_3}_{\text{Valeriansäure}} + O = \underbrace{C_8H_9}_{\text{Butyl}} + 2\,CO_2$$

$$\underbrace{C_8H_9}_{\text{Butyl}} + O + \underbrace{(C_8H_9)^\frown C_2, O_3}_{\text{Valeriansäure}} = \underbrace{(C_8H_9)\,O\,.\,(C_8H_9)^\frown C_2, O_3}_{\text{valeriansaures Butyloxyd}}$$

$$\underbrace{C_8H_9}_{\text{Butyl}} + O = \underbrace{C_8H_8}_{\text{Butylen}} + HO.$$

Valeriansaures Butyloxyd und Butylen sind demnach secundäre Zersetzungsproducte des Butyls.

Um letzteres von dem beigemengten valeriansauren Butyloxyd zu scheiden, kocht man das rohe, ölartige Product anhaltend mit alkoholischer Kalilauge in einem so construirten Apparate, dass die sich verflüchtigenden Verbindungen condensirt stets wieder in die siedende Mischung zurückfliessen. Das valeriansaure Butyloxyd wird hierdurch in valeriansaures Kali und Butylalkohol verwandelt. Bei nachheriger Verdünnung mit Wasser scheidet sich dann das Butyl als leichte unlösliche Flüssigkeit ab. Durch Schütteln mit reinem Wasser und wiederholte Rectification über geschmolzenem Chlorcalcium erhält man es leicht rein.

In der Absicht angestellte Versuche, aus dem Butyl direct Butylverbindungen zu gewinnen, sind bis jetzt ohne Erfolg geblieben. Gewöhnliche Salpetersäure oder eine Mischung von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure üben auch beim anhaltenden Sieden nur eine sehr geringe Einwirkung aus. Starke rauchende Salpetersäure, besonders nach Zusatz von Schwefelsäure, oxydirt dasselbe nach längerem Kochen vollständig, unter Entwickelung von rothen salpetrigsauren Dämpfen, während das Oel verschwindet. Es entstehen dabei flüchtige Säuren, welche vorzugsweise aus einem Gemenge von Buttersäure und Nitrobuttersäure zu bestehen scheinen.

Trocknes Chlorgas wirkt im Dunkeln nicht darauf ein. Im zerstreuten Lichte sieht man die Farbe desselben bald verschwinden. Dabei entstehen Salzsäure und wasserstoffärmere, chlorhaltige Substitutionsproducte, aber keineswegs Butylchlorür. Die stärkere Affinität des Chlors zu den einfachen Wasserstoffatomen des Butyls überwiegt hier offenbar die Verwandtschaft desselben zu der ganzen Atomgruppe des Butyls.

Ein Ueberschuss von Chlor verwandelt dasselbe zuletzt in eine schwer bewegliche, fast zähe Masse. — Brom verhält sich ähnlich wie Chlor, doch wirkt es langsamer ein. — Jod wird davon in Menge aufgelöst, aber ohne sich damit zu verbinden. — Auch Schwefel verändert es nicht.

Die Butylverbindungen sind im Allgemeinen noch wenig gekannt.

## Butyloxydhydrat.

Syn. Valyloxydhydrat; Butylalkohol. — Von Wurtz 1852 im rohen Kartoffelfuselöl entdeckt. Es soll besonders in einigen Sorten des käuflichen Fuselöls enthalten sein, welches bei der Destillation der gegohrenen Runkelrübenmelasse als Nebenproduct erhalten wird.

Zusammensetzung: $(C_8H_9)O.HO$. — Das Butyloxydhydrat ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, deren Geruch an den des Amyloxydhydrats erinnert, jedoch weniger unangenehm und mehr weinartig ist. Es ist leichter als Wasser, leichter beweglich als Amyloxydhydrat, siedet bei 109° C. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,8032 bei 18,5° C., seine Dampfdichte 2,589 (Wurtz):

| | |
|---|---|
| ½ Vol. Butyloxyd . . . . | 2,247 |
| ½ Vol. Wasserdampf . . . | 0,312 |
| 1 Vol. Butyloxydhydrat . . | 2,559. |

Es ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender Flamme. Im Wasser ist es viel leichter löslich als Amyloxydhydrat. 1 Thl. Butyloxydhydrat löst sich vollständig in 10½ Thln. Wasser von 18° C. Auf nachherigen Zusatz von Chlorcalcium, Kochsalz oder überhaupt von einem in Wasser leicht löslichen Salze wird es zum grössten Theile als leichtere, ölartige Schicht wieder ausgeschieden.

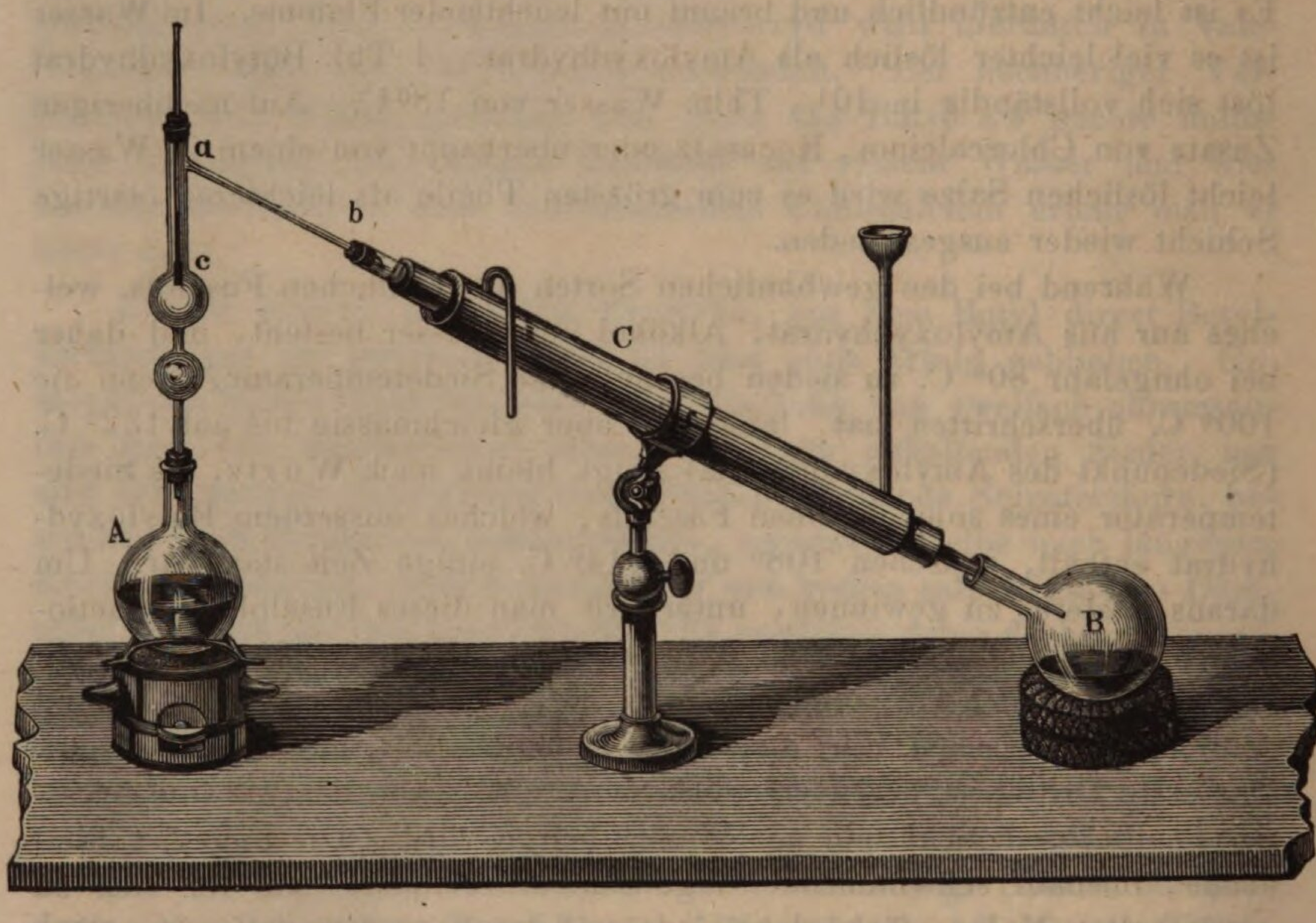
Während bei den gewöhnlichen Sorten des käuflichen Fuselöls, welches nur aus Amyloxydhydrat, Alkohol und Wasser besteht, und daher bei ohngefähr 80° C. zu sieden beginnt, die Siedetemperatur, wenn sie 100° C. überschritten hat, langsam, aber gleichmässig bis auf 132° C. (Siedepunkt des Amyloxydhydrats) steigt, bleibt, nach Wurtz, die Siedetemperatur eines solchen rohen Fuselöls, welches ausserdem Butyloxydhydrat enthält, zwischen 108° und 114° C. einige Zeit stationär. Um daraus letzteres zu gewinnen, unterwirft man dieses Fuselöl der fractionirten Destillation, dergestalt, dass man die zwischen 80° und 105° C. übergehende Portion, dann das, was zwischen 105° und 115° C., und endlich, was zwischen 115° und 125° C. überdestillirt, gesondert auffängt. Das erste Drittel ist besonders reich an Alkohol, von dem es zum grössten Theile durch Schütteln mit Wasser befreit wird. Die ungelöst bleibende, obenauf schwimmende ölige Schicht rectificirt man für sich zu wiederholten Malen, fängt dabei jedesmal das besonders auf, was über 104° C. abdestillirt, und fügt diese Producte zu dem zweiten Drittheile, welches zwischen 105° und 115° C. überging. Dasselbe geschieht mit

den für sich gesammelten ersten Portionen, welche durch wiederholte Rectificationen des vorhin zwischen 115° und 125° C. siedenden letzten Drittheils erhalten sind.

Man erhält so eine ansehnliche Quantität einer vorzugsweise aus Butyloxydhydrat bestehenden Flüssigkeit, die aber ausserdem noch Wasser, Alkohol und Amyloxydhydrat enthält. Um sie weiter zu reinigen, lässt man sie 24 Stunden lang mit concentrirter kaustischer Kalilauge sieden, am besten in einer Retorte mit aufwärts gekehrtem Halse, der mit dem unteren Theile eines Liebig'schen Kühlapparates luftdicht verbunden ist, so dass darin die Dämpfe vollständig condensirt werden, und in tropfbar flüssigem Zustande wieder zurückfliessen. Nachdem die Flüssigkeit so hinreichend lange mit der Kalilauge im Sieden erhalten ist, bringt man die Retorte in die gewöhnliche Lage, und destillirt das unreine Butyloxydhydrat ab. Man lässt darauf dieses Product 24 Stunden lang mit dem halben Gewichte Aetzkalk in Berührung, welches ihm das beigemengte Wasser entzieht, destillirt nach dieser Zeit davon ab und unterwirft die Flüssigkeit so lange oft wiederholten Rectificationen, bis man das Butyloxydhydrat rein und von constantem Siedepunkte (109° C.) erhält.

Um diese zeitraubenden Rectificationen bedeutend abzukürzen, bedient sich Wurtz der Fig. 9 abgebildeten sehr einfachen Vorrichtung,

Fig. 9.




welche auch in vielen anderen Fällen eine vortheilhafte Anwendung finden wird. Auf dem Kolben *A*, welcher die zu destillirende Flüssigkeit ent-

hält, befindet sich statt der gewöhnlich angewandten kurzen, knieförmig gebogenen Verbindungsröhre ein längeres verticales Glasrohr mit einem Kork luftdicht aufgesetzt, welches in der Mitte einmal oder, wie die Figur zeigt, an zwei Stellen kugelförmig erweitert ist. Der obere Theil desselben muss weiter sein als die untere Hälfte, und zwar weit genug, um einen Kork mit Thermometer aufzunehmen, dessen Quecksilberbehälter bis etwa *c* hinabreicht. Oben, seitlich bei *a*, ist ferner eine Glasröhre *ab* unter einem etwas spitzen Winkel angeblasen, die andererseits in den Kühlapparat *C* mündet.

Man erhitzt nun die in dem Kolben *A* befindliche Flüssigkeit zuerst so stark, dass die Quecksilbersäule des eingesenkten Thermometers nicht ganz bis 109° C. steigt. Es destilliren dann alle flüchtigen Producte (Wasser und Alkohol) über, während die weniger flüchtigen, Butyloxydhydrat und Amyloxydhydrat, sich in dem unteren Theile der Röhre, namentlich in den eine grössere kalte Oberfläche darbietenden Kugeln, condensiren und wieder zurückfliessen. Wenn unter diesen Verhältnissen wenig oder nichts mehr in die Vorlage übergeht, wird letztere gewechselt und die Flüssigkeit in dem Kolben *A* so stark erhitzt, dass das Thermometer 109° C. oder etwas mehr zeigt. Was hierbei überdestillirt, ist ziemlich reines Butyloxydhydrat, der grösste Theil des schwerer flüchtigen Amyloxydhydrats bleibt in dem Destillationsgefässe zurück. Die Vorlage *B*, worin man jenes auffängt, wählt man zweckmässig von gleicher Grösse, wie das Gefäss *A*, so dass man daraus unmittelbar eine zweite fractionirte Destillation vornehmen kann, selbst ohne den Kork wechseln zu müssen. Nach einige Male wiederholten Rectificationen erhält man das Butyloxydhydrat rein und von den oben angegebenen Eigenschaften.

Was die Entstehung desselben betrifft, so ist es wahrscheinlich, dass es eben so wie das Aethyloxydhydrat direct durch Gährung des Zuckers erzeugt wird; doch ist es unbekannt, welche Umstände seine Bildung begünstigen. Dieselbe lässt sich durch folgende Gleichung interpretiren:

$$\underbrace{2\,(C_{12}H_{12}O_{12})}_{\text{Zucker}} = \underbrace{2\,(C_8H_9O.HO)}_{\text{Butyloxydhydrat}} + 8\,CO_2 + 4\,HO.$$

Das chemische Verhalten des Butyloxydhydrats ist dem des gewöhnlichen Alkohols ganz analog. — Kalium entwickelt daraus unter Erhitzung Wasserstoffgas, anfangs sehr lebhaft, hernach langsamer, und es bildet sich Butyloxyd-Kali, $KO.C_{10}H_{11}O$, welches zuletzt anfängt zu krystallisiren. — Lässt man es tropfenweise auf schmelzendes Kalihydrat oder bis 250° C. erhitzten Natron-Kalk fallen, so entsteht daraus unter Wasserstoffentwickelung buttersaures Alkali. — Schwefelsäure wirkt sehr lebhaft auf das Butyloxydhydrat ein; mischt man letzteres mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure vorsichtig durch langsames Eingiessen und unter Abkühlung von aussen, so vereinigen sich beide zu

Butyloxydschwefelsäure. Vernachlässigt man jene Vorsichtsmaassregeln, so bewirkt die dann erfolgende starke Erhitzung eine weitere Zersetzung. Schweflige Säure wird frei und flüssige Kohlenwasserstoffe scheiden sich nach einiger Zeit auf der Oberfläche ab. Wird Butyloxydhydrat mit mehr als seinem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure rasch gemischt und die Mischung alsdann gelinde erwärmt, so erfolgt dieselbe Zersetzung, welche der gewöhnliche Alkohol beim Erhitzen mit 4 Thln. Schwefelsäure erleidet; die dem ölbildenden Gase correspondirende Verbindung, das Butylen, $C_8H_8$, entweicht gasförmig, zugleich mit schwefliger Säure und Kohlensäure. — Chlorcalcium löst sich in Butyloxydhydrat auf und giebt damit eine krystallinische Verbindung. Auch frisch geschmolzenes Chlorzink wird davon aufgenommen. Wird die dadurch entstehende syrupartige Flüssigkeit mit überschüssigem Chlorzink erhitzt, so erfolgt Zersetzung, wobei sich verschiedene flüssige und gasförmige Kohlenwasserstoffe bilden. Anfangs entweicht ziemlich reines Butylengas, dem sich später immer mehr Butylwasserstoff beimengt. Die weniger flüchtigen flüssigen Producte, welche meist in der Retorte, auf der erhitzten Mischung schwimmend, zurückbleiben, sind theils Polymere von Butylen mit bedeutend höherem Atomgewicht, theils wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe, aus deren Auftreten sich auch die Bildung von Butylwasserstoff erklären lässt. — Ueber das Verhalten des Butyloxydhydrats gegen fünffach Chlorphosphor vergl. Butylchlorid.

## Butyloxyd.

Butyläther. — Zusammensetzung: $(C_8H_9)O$. — Dieses Liquidum ist bis jetzt noch nicht im reinen Zustande bekannt. Wurtz, der es auf zweierlei Weise darzustellen versuchte, erhielt es stets mit Butyloxydhydrat verunreinigt, von dem es schwer zu trennen ist. Nach Wurtz' Mittheilungen besitzt das Butyloxyd einen süssen Geruch und siedet bei 100° C.

Es bildet sich beim Vermischen von Butyljodür mit einer Auflösung von Butyloxyd-Kali in Butyloxydhydrat. Bei nachheriger Destillation der Mischung geht zuerst zwischen 100° und 104° C. Butyloxyd über, aber noch mit Butyloxydhydrat gemengt. Wendet man statt dieser verdünnten Lösung von Butyloxyd-Kali eine möglichst concentrirte an, wie man sie durch Sättigen von Butyloxydhydrat mit Kalium, zuletzt in der Wärme, erhält, so erfolgt auf Zusatz von Butyljodür eine lebhafte Reaction, und statt des Butyloxyds erhält man als secundäre Zersetzungsproducte Butyloxydhydrat und Butylen: $2\,C_8H_9O = C_8H_9O\,.\,HO + C_8H_8$. Ferner hat Wurtz das Butyloxyd durch Zersetzung des Butyljodürs mittelst trocknem Silberoxyd erhalten, welche in einem verschlossenen Gefässe bei ohngefähr 100° C. erfolgt. Aber auch in diesem Falle entstehen noch Nebenproducte, nämlich Butyloxydhydrat, kohlensaures Butyloxyd und Wasser. Kohlensäure und Wasser scheinen hier durch totale

Zerstörung eines Theils des ursprünglich gebildeten Butyloxyds durch den Sauerstoff des Silberoxyds erzeugt zu sein. Die Entstehung des Butyloxydhydrats ist aus dem Zusammentreffen von Butyloxyd und Wasser im *status nascens* leicht erklärt.

Die Verbindungen des Butyloxyds sind denen des Aethyloxyds vollkommen analog. Von dem Butyloxyd-Kali ist bereits S. 285 die Rede gewesen. Ueber seine sonstigen Eigenschaften sind genauere Angaben nicht vorhanden.

## Butyloxyd-Aethyloxyd.

Zusammensetzung: $C_4H_5O \cdot C_8H_9O$. — Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr angenehmem Geruch, siedet zwischen 78° und 80° C.; sein specifisches Gewicht beträgt 0,7507.

Man erhält dasselbe durch Behandlung von Aethyljodür im Ueberschuss mit Butyloxyd-Kali in der Kälte. Die Zersetzung ist nach zwei bis drei Tagen beendet. Wird alsdann die Masse in einer Retorte erhitzt, so geht zuerst eine kleine Menge Aethyljodür über, hernach folgt das Butyloxyd-Aethyloxyd. Was später über 95° C. abdestillirt, ist besonders reich an Butyloxydhydrat. Löst man in diesem letzten Antheile Kalium auf, und versetzt ihn darauf mit jenem an Aethyljodür reichen ersten Producte, so erhält man eine neue Quantität des Butyloxyd-Aethyloxyds. Dieses wird abdestillirt und bei nachheriger Rectification das gesondert aufgefangen, was bei 78° bis 80° C. übergeht.

## Butyloxydschwefelsäure.

Das schwefelsaure Butyloxyd entsteht durch Behandlung von schwefelsaurem Silberoxyd mit Butyljodür unter Wärmeentwickelung, die durch Abkühlung von aussen möglichst vermieden werden muss. Es ist aber so unbeständig, dass es sich nach kurzer Zeit von selbst zersetzt, in Schwefelsäure, schweflige Säure, einen gefärbten dickflüssigen Kohlenwasserstoff und eine Säure, deren Barytsalz beim Abdampfen im Vacuum zu einer gummiartigen Masse eintrocknet. Auch die Butyloxydschwefelsäure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt. Diese entsteht durch allmäligen Zusatz von concentrirter Schwefelsäure zu dem gleichen Volumen Butyloxydhydrat.

Man überlässt die saure Mischung 24 Stunden lang sich selbst, und verdünnt sie darauf mit Wasser. War bei dem Vermischen des Butylalkohols mit Schwefelsäure Erhitzung vermieden, so ist diese verdünnte Lösung, welche ein Gemenge von Schwefelsäure und Butyloxydschwefelsäure enthält, ziemlich klar.

Butyloxydschwefelsaures Kali: $KO \cdot SO_3 + C_8H_9O \cdot SO_3$. Wenn man jene rohe Butyloxydschwefelsäure mit dem zweifachen Volumen Wasser verdünnt, mit trocknem kohlensauren Kali neutralisirt, die

Salzlösung im Wasserbade zur Trockne verdampft, und darauf die trockne Masse mit siedendem Alkohol auszieht, so scheidet sich beim Erkalten der abfiltrirten Flüssigkeit das gelöste butyloxydschwefelsaure Kali in grossen perlmutterglänzenden Blättchen ab. Es ist im Wasser sehr leicht löslich und wird auch von kochendem Alkohol in ziemlicher Menge aufgenommen. Kalter Alkohol löst nur wenig davon auf, so dass man es aus einer concentrirten wässerigen Lösung durch Alkohol fällen kann. Wird diese mit Kalilauge gekocht, so bildet sich schwefelsaures Kali und Butyloxydhydrat.

Butyloxydschwefelsaurer Baryt, $BaO.SO_3 + C_8H_9O.SO_3 + 2\,HO$, wird wie das Kalisalz dargestellt. Man verdünnt die rohe Butyloxydschwefelsäure mit dem zehnfachen Volumen Wasser, neutralisirt mit geschlämmtem kohlensauren Baryt, und dampft die vom unlöslichen schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung des butyloxydschwefelsauren Salzes im Wasserbade ein. Wenn sich auf der Oberfläche eine Salzhaut zeigt, lässt man erkalten, worauf das Salz in grossen, sehr weissen rhomboidalen Blättern auskrystallisirt, die sich fettig anfühlen. Dieselben enthalten zwei Atome Krystallwasser, welche bei 100° C. oder im Vacuum weggehen.

Butyloxydschwefelsaurer Kalk, $CaO.SO_3 + C_8H_9O.SO_3$, wie die vorige Verbindung dargestellt, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in kleinen perlmutterglänzenden Lamellen. Die Krystalle enthalten kein Wasser. In wässeriger Lösung hat das Salz grosse Neigung, an den Wänden der Abdampfgefässe hinaufzukriechen.

## Salpetersaures Butyloxyd.

Zusammensetzung: $C_8H_9O.NO_5$. — Es ist ein farbloses, im Wasser untersinkendes Liquidum von anfangs süssem, hernach pikantem aromatischen Geschmack, siedet bei ohngefähr 130° C., ist entzündlich und brennt mit fahler Flamme. Von alkoholischer Kalilauge wird es unter Abscheidung von salpetersaurem Kali zersetzt. Schwefelwasserstoff ist ohne Einwirkung darauf.

Nach Wurtz wird es auf folgende Weise erhalten. Einige Gramme geschmolzenes und darauf gepulvertes salpetersaures Silberoxyd werden mit etwas zuvor geschmolzenem Harnstoff vermischt und dann in einer Retorte mit Butyljodür übergossen, von dem man etwas weniger anwenden muss, als zur völligen Zersetzung des salpetersauren Silberoxyds erforderlich ist. Im Augenblicke des Vermischens erfolgt eine sehr lebhafte Reaction, und die Masse erhitzt sich so stark, dass sofort ein Theil des gebildeten salpetersauren Butyloxyds überdestillirt. Den anderen Theil destillirt man hernach aus einem auf 140° bis 150° C. erhitzten Oelbade ab. Das Uebergegangene wird mit schwach alkalischem Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Man darf bei obiger Darstellung nicht zu grosse Quantitäten auf

einmal, und namentlich keinen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd, anwenden; denn die Reaction würde zu stürmisch und die Bildung rother salpetrigsaurer Dämpfe nicht zu vermeiden sein.

## Kohlensaures Butyloxyd.

Zusammensetzung: $C_8H_9O . CO_2$. — Es ist ein klares, farbloses Liquidum von sehr angenehmem, dem des kohlensauren Aethyloxyds ähnlichem Geruch; es ist leichter als Wasser, siedet bei 190° C. Mit wässerigem Ammoniak zersetzt es sich in Butyloxydhydrat und carbaminsaures Butyloxyd.

Seine Bildung ist der des salpetersauren Butyloxyds analog. Man erhitzt ein Gemenge von 12 Grm. trocknem kohlensauren Silberoxyd mit ebenso viel Butyljodür in einer hermetisch verschlossenen Röhre von starkem Glas zwei Tage lang im Wasserbade. Beim Oeffnen derselben entweicht nachher etwas Kohlensäure und Butylengas. Das gebildete kohlensaure Butyloxyd destillirt in höherer Temperatur durch Erhitzen im Oelbade ab. Was über 180° C. übergeht, wird gesondert aufgefangen und aufs Neue rectificirt, bis man es von constantem Siedepunkte 190° C. erhält.

## Butylchlorür.

Zusammensetzung: $(C_8H_9)Cl$. — Es ist ein farbloses Liquidum von ätherartigem, zugleich an Chlor erinnerndem Geruch, in Wasser unlöslich und leichter als dieses; siedet bei ohngefähr 70° C.

Es entsteht durch Sättigen von Butyloxydhydrat mit Salzsäuregas, und zwar in ziemlicher Quantität, wenn man diese saure Flüssigkeit in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. erhitzt. Sie wird hernach wiederholt mit Wasser behandelt, der unlösliche Theil über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Was zwischen 70° und 75° C. übergeht, ist ziemlich reines Butylchlorür. — Man erhält diese Verbindung auch durch Behandlung von Butyloxydhydrat mit fünffach Chlorphosphor, $C_8H_9O . HO + PCl_5 = C_8H_9Cl + P(O_2Cl_3) + HCl$. Beim Vermischen beider erfolgt eine sehr lebhafte Reaction und bedeutende Wärmeentwickelung. Es ist rathsam, dieselbe durch Abkühlung von aussen, sowie dadurch zu mässigen, dass man das Butyloxydhydrat in kleinen Mengen in den das Phosphorsuperchlorid enthaltenden langhalsigen Kolben einträgt. Statt der letzteren Verbindung kann man sich auch des Phosphoroxychlorids mit Vortheil bedienen, welches weniger energisch einwirkt. Man überlässt das erhaltene flüssige Gemisch 24 Stunden lang sich selbst, und unterwirft es hernach der Destillation, wobei das, was unter 100° C. übergeht, gesondert aufgefangen wird. Die weitere Behandlung dieses Destillats zum Zweck der Reinigung des Butylchlorürs ist dieselbe, wie vorhin angegeben.

## Butylbromür.

Zusammensetzung: $(C_8H_9)Br$. — Es ist eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit von ähnlichem Geruch wie das Butylchlorür; siedet bei 89° C. Sein specif. Gewicht ist 1,274 bei 16° C.; seine Dampfdichte gleich 4,72 (Wurtz):

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Butyl . . . . . | 1,975 |
| $^1/_2$ Vol. Brom . . . . . | 2,764 |
| 1 Vol. Butylbromür . . . | 4,739. |

Die Darstellung des Butylbromürs hat Wurtz auf folgende Weise bewerkstelligt. Man löst zuerst einige Tropfen Brom in Butyloxydhydrat und schüttelt diese Lösung mit einem Stückchen Phosphor, bis sie wieder entfärbt ist. Man trägt alsdann aufs Neue Brom und hernach wieder Phosphor ein, und fährt in dieser Weise, unter häufiger Abkühlung des Gefässes, fort, bis die Menge des verbrauchten Broms dem Gewicht des angewandten Butyloxydhydrats gleich ist. Diese durch Bromwasserstoffsäure nun stark rauchende Flüssigkeit wird der fractionirten Destillation unterworfen, und dabei nur das, was unter 100° C. übergeht, in einer Wasser enthaltenden Vorlage aufgefangen. Das auf dem Boden derselben unter dem Wasser sich ansammelnde Butylbromür wird noch einige Male mit frischem Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Was bei 89° C. übergeht, ist reines Butylbromür.

Kalium wirkt in der Kälte nur langsam darauf ein, aber beim Erhitzen erfolgt eine sehr lebhafte Reaction, unter Bildung von Bromkalium. Das Butyl, welches hierbei frei werden müsste, zerlegt sich in Butylen und Butylwasserstoff. — Ammoniak verbindet sich mit dem Butylbromür in der Kälte langsam zu Butylammoniumbromür.

## Butyljodür.

Zusammensetzung: $(C_8H_9)J$. — Das Butyljodür ist eine farblose, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche sich in Wasser nicht löst, am Lichte rasch bräunt. Sein specif. Gewicht beträgt 1,604 bei 19° C. Seine Dampfdichte ist gleich 6,217 gefunden:

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Butyl . . . . . | 1,975 |
| $^1/_2$ Vol. Joddampf . . . . | 4,383 |
| 1 Vol. Butyljodür . . . . | 6,358. |

Es siedet bei 121° C. Wird es aber zugleich mit Wasser destillirt, so geht der grösste Theil bei ohngefähr 89° C., und zwar merkwürdiger Weise nur mit wenig Wasser, über. — Es ist schwer entzündlich und scheidet beim Verbrennen Jod in violetten Dämpfen aus.

Seine Darstellung geschieht auf dieselbe Weise, wie die des Butyl-

bromürs; es ist übrigens nicht nöthig, das Jod allmälig in kleinen Mengen in das Butyloxydhydrat zu bringen, weil es auf den Phosphor eine viel weniger energische Einwirkung ausübt als das Brom. Man löst in einer Retorte $1^1/_2$ Thle. Jod in 1 Thl. Butyloxydhydrat auf, und trägt darauf unter beständiger äusserer Abkühlung Phosphor in kleinen Stückchen ein, im Ganzen etwa den zehnten Theil vom Gewichte des Jods. Die ersten Phosphorstückchen bewirken eine ziemlich lebhafte Reaction; die Flüssigkeit erhitzt sich und giebt etwas Jodwasserstoffsäure aus. Später muss man dagegen erwärmen, damit die letzten Antheile des Jods sich mit dem Phosphor verbinden, und um dann weiter die Zersetzung des Jodphosphors mit dem im Ueberschuss vorhandenen Butylalkohol zu unterstützen. Die dunkle Farbe der Mischung geht währenddem allmälig in Gelbbraun über, und gleichzeitig entweicht daraus Jodwasserstoffsäure in Strömen, die man zweckmässig in kaltes Wasser leitet, unter dem sich etwas Butyljodür ansammelt. Wenn zuletzt die Farbe des Jods völlig verschwunden ist und sich die Flüssigkeit in vollem Sieden befindet, lässt man erkalten, mischt diesen Rückstand mit dem in der Vorlage befindlichen jodwasserstoffsauren Wasser, worin sich der unzersetzte Butylalkohol leichter als in reinem Wasser löst, wäscht alsdann die ungelöste untere Schicht mit destillirtem Wasser, decantirt und trocknet über Chlorcalcium. Das so erhaltene Product enthält gewöhnlich noch Butyloxydhydrat beigemengt, von dem es sich durch Destillation nicht trennen lässt. Um es davon zu befreien, löst man am besten in der Wärme Jodphosphor *) darin auf. Wenn sich derselbe nach dem Erkalten in rothen Prismen ausscheidet, so kann man sicher sein, dass alles Butyloxydhydrat in Butyljodür umgewandelt ist. Man destillirt alsdann bis zur Trockne, wäscht das Destillat mit Wasser, trocknet über Chlorcalcium und rectificirt, wobei man das zwischen $118^0$ und $122^0$ C. Uebergehende gesondert auffängt. Dies ist reines Butyljodür.

Wässerige Kalilauge greift das Butyljodür selbst beim Sieden schwierig an; alkoholische Kaliflüssigkeit zerstört es leicht unter Bildung von Jodkalium und Butyloxydhydrat (Wurtz; wahrscheinlicher Butyloxyd-Aethyloxyd). — Die Leichtigkeit, womit das Jod vom Butyl auf das Silber verschiedener Silbersalze sich übertragen lässt, macht das Butyljodür zu einem vortrefflichen Mittel zur Darstellung der verschiedenen zusammengesetzten Butyläther. Salpetersaures, kohlensaures, essigsaures

*) Wurtz bereitet den hierzu angewandten Jodphosphor auf folgende Weise. Zu einem Stück trocknem Phosphor, welcher sich auf dem Boden eines kleinen Gefässes befindet, wird sein acht- bis zehnfaches Gewicht Jod gebracht. Unter Feuererscheinung verbinden sich beide zu einem dunkeln Liquidum, welches man noch einige Augenblicke unter Schütteln erhitzt. Man giesst es darauf in einen Mörser und trennt es so von dem überschüssigen rothen festen Phosphor. Beim Erkalten gesteht der Jodphosphor zu einer krystallinischen Masse, die sich leicht pulvern lässt und ein zinnoberrothes Pulver giebt.

Butyloxyd u. a. werden direct durch Behandlung von Butyljodür mit den Silberverbindungen jener Säuren gewonnen.

## Butylcyanür.

Valeronitril. — Von Schlieper 1846 entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_8H_9)C_2N$. — Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von brennend aromatischem Geschmack und bitterem, dem Bittermandelöl ähnlichem Geruch. Es reagirt neutral, löst sich im Wasser in nicht unbeträchtlicher Menge auf, ist mit Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbar; und ist ausgezeichnet durch seine stark das Licht brechende Eigenschaft. Sein specif. Gewicht beträgt 0,81. Es siedet bei 125° C. Erhitzt mit einem brennenden Körper in Berührung gebracht, entflammt es und brennt mit weisser leuchtender Flamme, ohne zu russen. Seine Dampfdichte beträgt 2,892 (Guckelberger):

| | |
|---|---|
| ½ Vol. Butyldampf . . . . . . | 1,975 |
| ½ Vol. Cyangas . . . . . . . | 0,898 |
| 1 Vol. Butylcyanürdampf . . | 2,873. |

Man erhält das Butylcyanür, nach Dumas, durch Erhitzen von festem valeriansauren Ammoniumoxyd oder von Valeramid mit wasserfreier Phosphorsäure, unter Ausscheidung von Wasser (vergl. Aethylcyanür S. 193). — Es bildet sich ferner neben vielen anderen Producten: Blausäure, Essigsäure, Valeriansäure und Benzoësäure, durch Oxydation des Leims, sowie auch des Caseïns, mittelst Chromsäure. — Zu seiner Darstellung aus Leim empfiehlt Schlieper folgendes Verfahren:

Man lässt 2 Thle. gewöhnlichen Tischlerleim in 50 Thln. Wasser aufquellen, fügt dann 12 bis 15 Thle. Schwefelsäure hinzu, worauf sich der Leim durch die erfolgende Erwärmung mit Leichtigkeit zertheilt, lässt wieder erkalten, giesst diese Mischung in eine mit guter Kühlvorrichtung versehene Retorte, worin sich 8 Thle. fein gepulvertes, saures chromsaures Kali befinden, und destillirt. Die Destillation geht ruhig von Statten, während sich die Flüssigkeit immer tiefer grün färbt von schwefelsaurem Chromoxyd; sie wird erst dann unterbrochen, wenn zuletzt die Masse anfängt, stark zu schäumen. Das weissliche trübe, stark saure und nach Blausäure riechende Destillat wird über Quecksilberoxyd rectificirt, und das dabei zuerst übergehende, stark nach ätherischen Oelen riechende Product gesondert aufgefangen. Wenn man mit letzterem wieder auf dieselbe Weise verfährt, und die zuerst übergehende Portion jedesmal wieder für sich rectificirt, zuletzt bei gelinder Wärme über Magnesia, um beigemengte Benzoësäure zurückzuhalten, dann das milchige, allmälig Oeltropfen absetzende Product durch Chlorcalcium entwässert, so steigt bei darauf folgender Destillation der Siedepunkt des so abgeschiedenen Oels von 68° C. allmälig auf 110° C. Man wechselt dann die Vorlage, und fängt das zwischen 110° und 140° C. Uebergehende gesondert auf.

Durch fractionirte Destillation dieses Productes erhält man das Butylcyanür von ziemlich constantem Siedepunkt (124⁰ bis 127⁰ C.).

In seinem chemischen Verhalten stimmt das Butylcyanür mit den Cyanüren der anderen Aetherradicale ziemlich überein. Durch Kochen mit Kalilauge entsteht daraus valeriansaures Kali und Ammoniak. Eine ähnliche Zersetzung bewirkt Schwefelsäure. — Kalium zerlegt es unter Bildung von Cyankalium in Wasserstoffgas und einen nicht näher untersuchten Kohlenwasserstoff. — Chlor und Brom wirken im Sonnenlichte lebhaft darauf ein, unter Bildung von Wasserstoffsäuren.

Mit dem Namen Valeracetonitril hat Schlieper eine flüchtigere Flüssigkeit belegt, welche bei der Rectification des rohen Butylcyanürs zwischen 68⁰ und 71⁰ C. übergeht, und den grösseren Theil desselben ausmacht. Sie ist schwierig ganz vom Butylcyanür zu trennen. Schlieper fand diese Substanz nach der Formel: $C_{26}H_{24}N_2O_6$ zusammengesetzt, was einer Verbindung von 3 At. Essigsäurehydrat mit 4 At. Butylcyanür entsprechen würde, die freilich nicht sehr wahrscheinlich ist.

Dieses Valeracetonitril ist eine das Licht stark brechende, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem ätherischen Geruch und brennendem Geschmack. Sein specif. Gewicht beträgt 0,79. Es siedet zwischen 68⁰ und 71⁰ C., brennt mit wenig leuchtender Flamme, ist im Wasser ziemlich löslich, mit Aether und Alkohol in allen Verhältnissen mischbar. — Beim Kochen mit Kalilauge oder verdünnter Schwefelsäure erleidet es eine ähnliche Zersetzung, wie das Butylcyanür, nur dass neben Valeriansäure zugleich noch Essigsäure gebildet wird.

### Butylwasserstoff.

Zusammensetzung: $(C_8H_9)H$. — Es ist ein farbloses, leicht entzündliches und mit leuchtender Flamme verbrennendes Gas, welches sich durch starke Erkältung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit condensiren lässt. In Alkohol ist es leicht löslich, wird von rauchender Schwefelsäure nicht absorbirt. — Man erhält diese Verbindung nebst anderen Producten beim Erhitzen einer Mischung von Chlorzink und Butyloxydhydrat (s. S. 286), sowie auch neben Butylen durch partielle Umsetzung der Elemente des Butyls, wenn man dieses aus dem Butyljodür mittelst Kalium abscheidet.

## Amyl.

Radical des sogenannten Fuselöls. Von Frankland entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}$. — Das Amyl ist eine farblose, klare Flüssigkeit von schwachem ätherischen Geruch und brennendem Geschmack, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar. Bei einer Temperatur von — 30⁰ C. wird es dick-

flüssig, aber noch nicht fest. Es siedet bei 155° C., also bei einer um 47 Grade höheren Temperatur, als das homologe Radical Butyl. Es lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht entflammen, wird es aber erhitzt, so brennt sein Dampf beim Entzünden mit weisser, russender Flamme. Sein specif. Gewicht beträgt 0,7704 bei 11° C., seine Dampfdichte 4,899 (Frankland):

| | |
|---|---|
| 5 Vol. Kohlendampf . . . | 4,150 |
| 11 Vol. Wasserstoffgas . . | 0,759 |
| 1 Vol. Amyldampf . . . . | 4,909. |

Das Amyl ist von Frankland auf dieselbe Weise bereitet, wie oben beim Methyl und Aethyl angegeben wurde, nämlich durch Zersetzung des Amyljodürs mittelst Zink bei erhöhter Temperatur. Da das Zink vom Jodamyl, dessen Eigenschaften weiter unten beschrieben sind, schwierig angegriffen wird, und das Jodamyl bei zu starkem Erhitzen leicht in Jodwasserstoff und Amylen zerfällt, so bediente sich Frankland zu obiger Zersetzung, statt des reinen Zinks, des Zinkamalgams, welches den Vortheil gewährt, dass es immer eine frische metallische Oberfläche darbietet, und dass es schon bei der Siedetemperatur des Jodamyls das Jod daraus abscheidet.

Man bringt in eine an einem Ende zugeschmolzene starke Glasröhre von etwa $^3/_4$ Zoll Durchmesser und 14 Zoll Länge eine $1^1/_2$ Zoll hohe Schicht von teigartigem Zinkamalgam, welche noch mit einer 2 Zoll hohen Lage granulirten Zinks bedeckt wird, füllt darauf $^3/_4$ bis 1 Unze Jodamyl ein und zieht die Röhre an dem oberen Ende zu einer feinen offenen Spitze aus, die man in dem Augenblick mit dem Löthrohr zuschmilzt, wenn durch kurzes Kochen der eingeschlossenen Flüssigkeit die Luft ausgetrieben ist. Die Röhre wird alsdann 3 Zoll tief in ein Oelbad eingetaucht und dieses einige Stunden auf einer Temperatur von 160° bis 180° C. erhalten. Nach dem Erkalten wird das ausgezogene Ende so weit abgeschnitten, dass man bequem 1 bis 2 Gramm Kalium einbringen kann, und, wenn dies geschehen, abermals zugeschmolzen und die Röhre derselben Temperatur noch einmal eine Stunde lang ausgesetzt. Der Zusatz von Kalium hat hauptsächlich den Zweck, die letzten Spuren von Amyljodür vollständig zu zersetzen.

Nach vollständiger Abkühlung schneidet man den oberen Theil der Röhre ab, setzt darauf mittelst eines Korkes eine gebogene Glasröhre, welche in eine mit Kältemischung umgebene Vorlage führt, und taucht dann die Zersetzungsröhre in ein Wasserbad von 80° C. Bei dieser Temperatur destilliren etwa $^2/_3$ des flüssigen Inhalts über, grösstentheils aus Amylwasserstoff, $(C_{10}H_{11})H$, und Amylen, $C_{10}H_{10}$, bestehend. Wenn nichts mehr übergeht, wechselt man die Vorlage und destillirt die rückständige Flüssigkeit durch Erhitzen mittelst einer Spirituslampe über. Dieses letzte Destillat enthält das Amyl, welches man daraus durch Rectification leicht rein und von constanter Siedetemperatur (155° C.) er-

halten kann. Obige Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $(C_{10}H_{11})J + Zn = ZnJ + C_{10}H_{11}$. Die gleichzeitig gebildeten Körper, Amylwasserstoff und Amylen, sind als secundäre Zersetzungsproducte des Amyls anzusehen, der unter ähnlichen Verhältnissen erfolgenden Umsetzung des Aethyls in Aethylwasserstoff und Aethylen (ölbildendes Gas; vergl. S. 91) ganz entsprechend.

Das Amyl ist noch auf einem anderen Wege von Brazier und Gossleth erhalten, nämlich durch Elektrolyse (mit 6 Bunsen'schen Elementen) von capronsaurem Kali in dem S. 281 beschriebenen Apparate:

$$\underbrace{KO.(C_{10}H_{11})^\frown C_2, O_3}_{\text{capronsaures Kali}} + O = \underbrace{C_{10}H_{11}}_{\text{Amyl}} + KO.CO_2 + CO_2.$$

Das hierbei auf der Salzlösung sich ausscheidende ölartige Liquidum, welches, ausser Amyl, noch einen anderen Körper (muthmaasslich capronsaures Amyloxyd) beigemengt enthält, wird, um letzteres zu zerstören, mit alkoholischer Kalilauge anhaltend gekocht. Auf nachherigen Zusatz von Wasser scheidet sich dann das Amyl auf der Oberfläche ab, zu dessen weiterer Reinigung es noch wiederholten Schüttelns mit Wasser und der Rectification über Chlorcalcium bedarf.

Das chemische Verhalten des Amyls ist dem des Butyls sehr ähnlich; es ist noch nicht gelungen, Amylverbindungen unmittelbar daraus zu erzeugen. Rauchende Salpetersäure oxydirt es selbst beim Kochen nur langsam, die Flüssigkeit nimmt aber dabei den Geruch der Valeriansäure an. — Von rauchender Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. — Das Verhalten gegen Chlor und Brom ist noch nicht näher untersucht.

## Amylverbindungen.

### Amyloxydhydrat.

Syn. Amylalkohol, Amylenbihydrat, Fuselöl. — Ist der Hauptbestandtheil des den schlechten Branntweinsorten beigemengten Fuselöls, welches denselben den sogenannten widrigen Fuselgeruch und Geschmack ertheilt. Seine chemische Natur als Alkohol ist zuerst von Cahours erkannt.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O.HO$. — Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von penetrantem, zum Husten reizendem Fuselgeruch und brennendem Geschmack, wenig löslich in Wasser, dem es demungeachtet den Fuselgeruch im hohen Grade ertheilt, in Alkohol und Aether in allen Verhältnissen löslich. Auch mit concentrirter Salzsäure lässt es sich mischen, und dadurch von anderen darin unlöslichen Verbindungen, z. B. Amylchlorür, leicht trennen. Es siedet bei 132° C., ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Auf Papier erzeugt es einen wieder verschwindenden Fettfleck. Sein specif. Gewicht ist 0,818

bei 15° C.; seine Dampfdichte beträgt 3,147 (Dumas). Setzt man die Dampfdichte des Amyloxyds nach Analogie der übrigen Aether gleich 5,463, d. i. das Gewicht von 1 Vol. Amylgas und $^1/_2$ Vol. Sauerstoff zu 1 Volumen verdichtet, und nimmt man an, dass das Amyloxydhydrat nach Analogie der übrigen Alkohole $^1/_2$ Vol. Amyloxydgas und $^1/_2$ Vol. Wasserdampf ohne Verdichtung enthalte, so berechnet sich daraus die Dampfdichte des Amyloxydhydrats zu 3,044, nämlich:

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Amyloxyddampf . . . . . . | 2,732 |
| $^1/_2$ Vol. Wasserdampf . . . . . . . . | 0,312 |
| 1 Vol. Amyloxydhydratdampf . . . | 3,044. |

Dass dieselbe etwas höher gefunden ist, hat ohne Zweifel seinen Grund in der neuerdings beobachteten Thatsache, dass das Amyloxydhydrat, wenn es im Gaszustande mit Luft in Berührung kommt, leicht sich zu Valeriansäure oxydirt. Dem Amyloxydhydratdampf, dessen specifisches Gewicht nach der Dumas'schen Methode von Dumas bestimmt wurde, ist unzweifelhaft Valeriansäuredampf beigemengt gewesen.

Das reine Amyloxydhydrat wird aus dem rohen käuflichen Fuselöl ganz einfach und in reichlicher Menge durch fractionirte Destillation gewonnen, indem man den Theil des Destillats gesondert auffängt, welcher übergeht, wenn die Siedetemperatur der Flüssigkeit 132° C. erreicht hat. Dieser Siedepunkt bleibt dann meist bis gegen Ende ziemlich constant.

Was die Entstehungsweise des Amyloxydhydrats betrifft, so unterliegt es kaum noch einem Zweifel, dass es mit dem Aethyloxydhydrat zugleich durch Gährung des Zuckers gebildet wird. Welche Umstände aber seine Bildung bedingen und befördern, darüber herrscht noch völliges Dunkel. Wir werden späterhin beim Zucker auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Man glaubte früher, dass aus dem Amylum der Kartoffeln bei seiner Umwandlung in Zucker gleichzeitig eine Substanz sich erzeuge, die später durch Fermentation das Fuselöl liefere, daher der Name Amylalkohol. Später hat man sich überzeugt, dass das Amyloxydhydrat nicht bloss bei der weingeistigen Gährung der eingemaischten Kartoffeln und des Getreides, sondern auch bei der Gährung der abgepressten Weintrebern und der Melasse sich bildet. In grösster Menge scheint es in dem Kartoffelbranntwein enthalten zu sein, und wird daraus in den Spiritusfabriken bei der Rectification desselben als rohes Fuselöl in erheblichen Quantitäten gewonnen. Manche Sorten Fuselöl enthalten ausser Amyloxydhydrat noch andere Alkohole, namentlich den Propyl- und Butylalkohol. Besonders das durch Gährung von Weintrebern erzeugte Fuselöl ist ziemlich reich an diesen Verbindungen, während man sie in dem rohen Kartoffelfuselöl bis jetzt vergebens aufgesucht hat.

Verwandlungen des Amyloxydhydrats. Durch den Sauerstoff der Luft wird das Amyloxydhydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt und partiell in Valeriansäure verwandelt, welche zu jenem in

dem nämlichen Verhältnisse steht, wie die Essigsäure zum Aethyloxydhydrat. Dieser Oxydation verdankt das der Luft ausgesetzt gewesene Amyloxydhydrat seine deutlich saure Reaction. Viel rascher erfolgt dieselbe, wenn es in Dampfform mit Sauerstoff zusammentrifft. Destillirt man das Amyloxydhydrat, während zugleich ein Strom von atmosphärischer Luft durch die Retorte geht, so erhält man in der Vorlage eine nicht unbeträchtliche Menge Valeriansäure. — Auch durch Platinschwarz bei Gegenwart von Luft wird das flüssige Amyloxydhydrat schnell in diese Säure übergeführt. — Zum Zweck der Valeriansäurebereitung eignet sich als Oxydationsmittel ganz besonders eine siedende Mischung von zweifach chromsaurem Kali und Schwefelsäure. Lässt man das Fuselöl tropfenweise in dieselbe einfliessen, so erhält man es zum grössten Theil in Valeriansäure verwandelt. Gleichzeitig wird valeriansaures Amyloxyd gebildet, und, wie es scheint, auch das Aldehyd der Valeriansäure, das Valeral.

Trocknes Chlorgas wird in Menge und unter starker Erhitzung von Amyloxydhydrat absorbirt; salzsaure Dämpfe werden frei und ein chlorhaltiges Product entsteht, welches die Zusammensetzung $C_{20}H_{17}Cl_3O_2$ haben soll und Chloramylal genannt ist. — Ueber das Verhalten des Amyloxydhydrats gegen dreifach und fünffach Chlorphosphor, wie gegen Jodphosphor vergl. unten phosphorigsaures Amyloxyd, Amylchlorür und Amyljodür.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure verwandelt es beim Erhitzen in Amylchlorür. — Salpetersäure bewirkt beim Erwärmen mit Amyloxydhydrat eine lebhafte Reaction und es destillirt eine ölartige Flüssigkeit über, welche aus einem Gemenge von salpetersaurem und salpetrigsaurem Amyloxyd, Valeriansäure und valeriansaurem Amyloxyd besteht. Zugleich soll Blausäure auftreten. — Concentrirte Schwefelsäure löst das Amyloxydhydrat leicht und unter Erhitzung mit rothbrauner Farbe auf, indem sich Amyloxydschwefelsäure erzeugt. Erhitzt man diese, ausserdem noch viel freie Schwefelsäure enthaltende saure Mischung, so wird schweflige Säure frei, und es destillirt ein Gemenge verschiedener ölartiger Flüssigkeiten über, welche Amyloxyd und Paramylen, $C_{20}H_{20}$, enthalten. Letztere Verbindung wird auch durch wasserfreie Phosphorsäure beim Erhitzen mit Amyloxydhydrat erzeugt.

Nach Balard mischen sich Amyloxydhydrat und concentrirte, am Aräometer 70° C. zeigende Chlorzinklösung beim Erwärmen zu einer homogenen Flüssigkeit, welche bei etwa 130° C. siedet. Das Destillat, der fractionirten Destillation unterworfen, beginnt bei 60° C. zu kochen, worauf der Siedepunkt allmälig auf 300° C. steigt. Wenn man das zuerst Uebergegangene abermals rectificirt, so erhält man bei 39° C. siedendes Amylen. Die anderen flüchtigen Producte von höherer Siedetemperatur haben gleiche Zusammensetzung, aber wahrscheinlich ein höheres Atomgewicht. Balard unterscheidet ein Paramylen, $C_{20}H_{20}$, und ein Metamylen, $C_{40}H_{40}$.

Leitet man die Dämpfe von Amyloxydhydrat durch eine glühende Röhre, so zerfällt es in verschiedene gasförmige Körper, unter denen sich als Hauptproduct das sogenannte Propylen, $C_6H_6$, findet.

Auf 220° C. erhitzter Natronkalk verwandelt es in valeriansaures Natron unter Wasserstoffentbindung.

Kalihydrat löst sich in ziemlicher Menge in Amyloxydhydrat und bildet damit vielleicht Amyloxyd-Kali. Letztere Verbindung, $KO . C_{10}H_{11}O$, entsteht unter Freiwerden von Wasserstoffgas durch Auflösen von Kalium in Amyloxydhydrat.

## Amyloxyd.

Amyläther. — Wurde zuerst von Gaultier de Claubry beobachtet.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O$. — Es ist eine farblose, bei 176° C. siedende Flüssigkeit von 0,779 specif. Gewicht bei 22° C. (Rieckher), und hat die Eigenschaft, sich in concentrirter Schwefelsäure mit schön rother Farbe zu lösen; aus dieser Lösung wird es durch Schütteln mit Wasser farblos wieder ausgeschieden.

Rieckher erhielt das Amyloxyd durch Erhitzen einer Mischung von Schwefelsäure und Amyloxydhydrat. Wenige Grade über 100° C. giebt dies Gemenge schweflige Säure aus und zuletzt bleibt ein pechschwarzer Rückstand. Das Destillat, durch Schütteln mit zweifach chromsaurem Kali von der schwefligen Säure befreit und dann über Chlorcalcium getrocknet, ist ein Gemenge von Amyloxydhydrat und Amyloxyd. Wird dasselbe alsdann mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, so löst dieselbe den grössten Theil, indem sie sich mit dem Amyloxydhydrat zu Amyloxydschwefelsäure verbindet. Diese Säureflüssigkeit, welche ebenfalls das Amyloxyd gelöst enthält, wird von dem ungelösten Antheil durch einen Scheidetrichter oder mittelst einer Pipette getrennt und darauf in Wasser eingetragen. Das Amyloxyd wird hierdurch allein wieder ausgeschieden. Es wird zur weiteren Reinigung mit Wasser geschüttelt, über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen. Was zwischen 175° und 183° C. übergeht, wird gesondert aufgefangen.

Das Amyloxyd findet sich ausserdem auch unter den Producten der trocknen Destillation der amyloxydschwefelsauren Salze. Dass es sich ferner durch Zersetzung von Amyloxyd-Kali mit Amyljodür bilden werde, ist a priori anzunehmen.

Was Balard früher als Amyloxyd beschrieb, nämlich die ölartige, bei 112° C. siedende flüchtige Flüssigkeit, welche er durch Zersetzung von Amylchlorür mittelst alkoholischer Kalilösung erhielt, ist, wie sich aus neueren Beobachtungen mit ziemlicher Bestimmtheit schliessen lässt, eine Verbindung von Amyloxyd mit Aethyloxyd. Wir werden weiter unten darauf zurückkommen.

## Amyloxyd-Methyloxyd.

Zusammensetzung: $C_2H_3O . C_{10}H_{11}O$. Es ist, nach Williamson, ein flüchtiges, mit Wasser nicht mischbares Liquidum, welches bei 92° C. siedet und dessen Dampfdichte 3,75 beträgt. Man erhält dasselbe durch Einwirkung von Methyljodür auf Amyloxyd-Kali, oder auch umgekehrt von Amyljodür auf Methyloxyd-Kali (vergl. die Darstellung von Methyloxyd-Aethyloxyd S. 248). Die Producte, auf die eine oder andere Weise gewonnen, sind identisch.

## Amyloxyd-Aethyloxyd.

Zusammensetzung: $C_4H_5O . C_{10}H_{11}O$. — Dieser Doppeläther, in seinen Eigenschaften dem vorigen sehr ähnlich, siedet bei 112° C., und hat in Dampfform 4,04 specif. Gewicht. Seine Darstellung ist der des Methyloxyd-Amyloxyds analog. Wie schon zuvor erwähnt, erhält man eine Verbindung von den nämlichen Eigenschaften durch Zersetzung von Amylchlorür mittelst alkoholischer Kalilösung. Wenn man annehmen darf, dass beim Auflösen von Kalihydrat Aethyloxyd-Kali sich bildet, so erklärt sich die letztere Bildungsweise des Aethyloxyd-Amyloxyds sehr leicht durch folgende Gleichung: $C_{10}H_{11}Cl + KO . C_4H_5O = KCl + (C_4H_5O . C_{10}H_{11}O)$. Es wäre zu prüfen, ob die Gegenwart eines Alkali hierbei überhaupt nothwendig ist, und ob nicht das Amylchlorür mit dem Aethyloxydhydrat allein, wenn man beide in einer hermetisch verschlossenen Röhre erhitzt, in ähnlicher Weise sich zersetzt.

Williamson hat ferner gefunden, dass, wenn man eine Mischung von Amyloxydhydrat und Aethyloxydhydrat zu gleichen Aequivalentgewichten mit Schwefelsäurehydrat vermischt, und in diese saure Flüssigkeit, nachdem sie zum Sieden erhitzt ist, ähnlich wie bei der Aetherbereitung, eine gleiche Mischung jener beiden Alkohole tropfen lässt, ausser Aethyloxyd und Amyloxyd noch das Aethyloxyd-Amyloxyd in die Vorlage übergeht, die durch fractionirte Destillation leicht getrennt werden können.

Amyloxyd-Propyloxyd und Amyloxyd-Butyloxyd sind noch nicht dargestellt.

Wie das Aethyloxyd und Methyloxyd, verbindet sich auch das Amyloxyd, wenngleich nicht unmittelbar, mit Sauerstoffsäuren zu neutralen, indifferenten Aetherarten, wie auch zu Aethersäuren, welche in ihrem chemischen Verhalten und hinsichtlich ihrer Darstellungsweise eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit den correspondirenden Aethyl- oder Methylverbindungen besitzen.

Das schwefelsaure Amyloxyd ist noch nicht dargestellt worden. Dagegen kennen wir die

## Amyloxydschwefelsäure,

auch Amylschwefelsäure oder Sulfamylsäure genannt. Sie ist im Jahre 1839 zuerst von Cahours dargestellt.

Zusammensetzung: $HO . SO_3 + C_{10}H_{11}O . SO_3$. — Die Amyloxydschwefelsäure im concentrirtesten Zustande ist ein farbloses, syrupartiges Liquidum von stark saurem Geschmack, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Je concentrirter dieselbe ist, desto leichter zerlegt sie sich in Schwefelsäurehydrat und Amyloxydhydrat. Dies geschieht augenblicklich beim Kochen, allmälig aber auch schon bei gewöhnlicher Lufttemperatur von selbst, namentlich im Vacuum.

Man erhält sie leicht durch Vermischen gleicher Gewichtstheile von Amyloxydhydrat und concentrirter Schwefelsäure, die sich dabei stark erhitzen und bräunen, ohne indess schweflige Säure auszugeben. Die saure Flüssigkeit, welche noch viel freie Schwefelsäure enthält, wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, darauf mit kohlensaurem Bleioxyd neutralisirt, welches man mit Wasser zerrieben einträgt, und die vom ungelösten schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirte Lösung des amyloxydschwefelsauren Bleioxyds bei gelinder Wärme zur Krystallisation verdampft. Löst man hernach die von der Mutterlauge befreiten Krystalle wieder in Wasser und leitet Schwefelwasserstoff hindurch, so wird alles Blei in Form von Schwefelblei ausgeschieden, und die davon abfiltrirte saure Flüssigkeit enthält dann reine Amyloxydschwefelsäure, die man durch vorsichtiges Abdampfen im Exsiccator über Schwefelsäure bis zu syrupartiger Consistenz concentriren kann. Cahours giebt an, sie aus dieser concentrirten Lösung krystallisirt erhalten zu haben. Er stellte sie aus dem Barytsalze durch Fällung mit Schwefelsäure dar, nachdem er jene Salzlösung, um sie zu entfärben, mit Thierkohle behandelt hatte. Wahrscheinlich ist hierbei ein wenig Kalk aus der Thierkohle aufgenommen, und jene Krystallisation nichts Anderes als schwefelsaurer oder amyloxydschwefelsaurer Kalk gewesen. Auch Kekulé, welcher später die Säure auf die oben angegebene Weise aus dem Bleisalze bereitete, beobachtete kleine Krystalle, von denen er nachwies, dass sie schwefelsaurer Kalk waren, von einem zufälligen Kalkgehalt des angewandten kohlensauren Bleioxyds herrührend.

Die Amyloxydschwefelsäure treibt leicht die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus, und löst Zink wie Eisen unter Wasserstoffentwickelung auf. Alle ihre Salze sind im Wasser leicht löslich und grösstentheils krystallisirbar; die meisten wässerigen Salzlösungen zersetzen sich beim Sieden in schwefelsaures Metalloxyd, freie Schwefelsäure und Amyloxydhydrat. Nur die Salze mit alkalischer Basis, wenn ihre Lösungen etwas freies Alkali enthalten, können ohne Zersetzung bis zum Sieden erhitzt werden. — Die amyloxydschwefelsauren Salze lassen sich leicht, sowohl durch Neutralisation der freien Säure mit Metalloxyden oder deren

kohlensauren Verbindungen, wie durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes mit löslichen schwefelsauren Salzen darstellen. Man kann sie betrachten als Doppelsalze von schwefelsaurem Metalloxyd mit schwefelsaurem Amyloxyd, oder auch als Verbindungen von Metalloxyd mit einer eigenthümlichen, für sich noch nicht dargestellten und wahrscheinlich auch nicht isolirbaren Säure, welche aus 2 Atomen Schwefelsäure und 1 Atom Amyloxyd besteht. Die folgenden Verbindungen sind zum Theil von Cahours, zum Theil und ausführlicher von Kekulé beschrieben.

Amyloxydschwefelsaures Kali, $KO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + HO$, durch Zersetzung des Kalk- oder Barytsalzes mittelst kohlensaurem Kali erhalten, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der abfiltrirten Lösung in schönen, seideglänzenden, zu Warzen gruppirten Nadeln; beim Eindampfen erhält man es als weisse warzige Masse. Es schmeckt bitter, fühlt sich seifenartig an, löst sich leicht in wasserhaltigem, schwer in starkem, kaltem Alkohol. Aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung setzt sich der grösste Theil des Salzes in äusserst feinen, verwirrten Nadeln ab. In Aether ist es so unlöslich, dass es durch Schütteln der wässerigen Lösung mit Aether als ein Brei von Schuppen ausgeschieden wird, aus dem sich beim längeren Stehen feine, amianthglänzende Nadeln bilden.

An der Luft werden die Krystallnadeln matt durch Verlust des Krystallwassers, später bräunen sie sich etwas und zersetzen sich in Fuselöl und saures schwefelsaures Kali. Im Vacuum und beim Erhitzen auf 100° C. verlieren sie ebenfalls 1 At. Krystallwasser, ohne sich jedoch weiter zu verändern; bei 170° C. blähen sie sich stark auf, schmelzen und zersetzen sich mit Hinterlassung einer schwarzen schaumigen Masse. Sie verbrennen leicht an der Luft mit leuchtender, violett gesäumter Flamme.

Amyloxydschwefelsaures Natron, $NaO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 3HO$, ähnlich wie das Kalisalz dargestellt, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in farblosen, mit kleinen Krystallen bedeckten Warzen; nach dem Eindampfen in der Wärme scheidet es sich als weisse, warzige Masse aus. Beim Erhitzen auf 35° C. wird es weich, bläht sich auf und wird matt weiss, indem es Krystallwasser verliert. Erst bei 145° C. fängt es an sich zu zersetzen. Im Uebrigen verhält es sich dem Kalisalze gleich.

Amyloxydschwefelsaures Ammoniumoxyd, $H_4NO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3$, ist von Kekulé durch Fällen des Kalksalzes mit kohlensaurem Ammoniak und Abdampfen der Lösung im Wasserbade als weisse, warzige Krystallmasse erhalten; beim freiwilligen Verdunsten derselben scheidet es sich in weissen Krystallschuppen aus. Es besitzt einen unangenehm bitteren Geschmack, fühlt sich seifenartig an und zerfliesst etwas an feuchter Luft. Es ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Weder im Vacuum, noch beim Erhitzen bis 100° C. verliert das lufttrockne Salz an Gewicht. Bei 140° C. fängt es an sich zu zersetzen und verbrennt dann mit Hinterlassung von Kohle.

Amyloxydschwefelsaurer Baryt, $BaO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 2HO$, entsteht durch Neutralisiren der rohen Amyloxydschwefelsäure mit kohlensaurem Baryt. Die abfiltrirte, meist farblose Lösung lässt beim Eindampfen jenes Salz in perlmutterglänzenden Blättchen krystallisiren. Beim freiwilligen Verdunsten schiesst es in grossen, durchsichtigen, platten, rhombischen Tafeln an. Die Krystalle sind biegsam, seifenartig, bitter und verwittern leicht an trockner Luft. Beim Kochen ihrer wässerigen Lösung findet Zersetzung Statt, wobei schwefelsaurer Baryt niederfällt. Nach Kekulé's Angabe fängt das Salz schon bei 95° C. an sich unter Schwärzung zu zersetzen, nach Cahours dagegen verliert es bei 100° C. die Hälfte seines Krystallwassers, und erst bei 200° C. erfolgt Zersetzung.

Amyloxydschwefelsaurer Strontian, $SrO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 2HO$, wie das Barytsalz dargestellt, scheidet sich beim Verdunsten der wässerigen Lösung in weissen, krystallinischen Warzen aus, die sich an der Luft leicht zersetzen und bräunen.

Amyloxydschwefelsaurer Kalk, $CaO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 2HO$, wird am besten durch Neutralisiren der rohen Amyloxydschwefelsäure, nachdem dieselbe mit Wasser verdünnt ist, mit geschlämmtem kohlensauren Kalk erhalten. Die abfiltrirte Lösung lässt beim Abdampfen noch schwefelsauren Kalk fallen, den man schliesslich durch Zusatz von Alkohol völlig ausfällen kann. Durch weiteres Eindampfen erhält man dann das Salz als weisse, warzenförmige Masse, durch freiwilliges Verdunsten in kleinen farblosen, zu Warzen gruppirten Krystallen. Die Lösung wittert dabei stark aus. — Die Krystalle verwittern leicht in trockner Luft, schmecken unangenehm bitter und fühlen sich fettig an. Sie sind leicht löslich in Wasser, in heissem mehr als in kaltem, so dass eine heiss gesättigte wässerige Lösung beim Erkalten erstarrt. Auch Alkohol löst das Salz auf, Aether nicht. Es zersetzt sich schon beim Aufbewahren an der Luft und nimmt dabei den Geruch von Fuselöl an. Bei lange anhaltendem Erhitzen auf 100° C. dagegen wird es nur wenig verändert. Bei der trocknen Destillation entweicht eine Menge flüchtiger Producte, theils gasförmige Kohlensäure und schweflige Säure, theils condensirbare Substanzen, unter denen Kekulé Amylen und Amyloxyd nachgewiesen hat. Vermuthlich befindet sich unter letzteren auch das noch unbekannte schwefelsaure Amyloxyd. Erhitzt man amyloxydschwefelsauren Kalk mit einer alkoholischen Ammoniaklösung in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre auf 250° C., so zerfällt es damit in schwefelsauren Kalk und schwefelsaures Amylammoniumoxyd:

$$CaO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + H_3N = CaO.SO_3 + \left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H_3\end{matrix}\right\}NO.SO_3.$$

Amyloxydschwefelsaure Magnesia, $MgO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 4HO$, kann durch Fällung des Barytsalzes mit schwefelsaurer Magnesia oder durch Neutralisation der reinen Amyloxydschwefelsäure mit kohlensaurer Magnesia gewonnen werden. Beim freiwilligen Verdunsten

der wässerigen Lösung krystallisirt das Salz in grossen wasserhellen, länglich rhombischen Tafeln von schönem Perlmutterglanz. Es ist auch in Alkohol löslich, in Aether unlöslich. Die 4 Atome Krystallwasser können ihm nur schwer vollständig entzogen werden.

Amyloxydschwefelsaures Bleioxyd: $PbO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + HO$. Seine Darstellung ist bereits S. 298 beschrieben. Es krystallisirt beim Verdunsten über Schwefelsäure in kleinen farblosen, zu Warzen gruppirten Nadeln von eigenthümlich bittersüssem Geschmack, die in Alkohol, aber nicht in Aether löslich sind, und beim Stehen an der Luft sich langsam zersetzen. Durch Kochen der wässerigen Lösung erfolgt die Zersetzung sogleich unter Abscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd.

Ein basisches Salz mit 2 At. Bleioxyd entsteht durch Digeriren der wässerigen Lösung jener Verbindung oder der Amyloxydschwefelsäure mit überschüssigem Bleioxyd; es setzt sich aus der abfiltrirten farblosen und neutral reagirenden Flüssigkeit in kleinen Krystallen ab, beim raschen Eindampfen dagegen erhält man es als eine farblose, zähe Masse. Die Lösung, der Luft ausgesetzt, bedeckt sich mit einer Haut von kohlensaurem Bleioxyd und geht allmälig in neutrales Salz über.

Amyloxydschwefelsaures Kupferoxyd, $CuO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 4HO$, krystallisirt beim Verdunsten der wässerigen Lösung über Schwefelsäure in grossen, länglichen, platten Tafeln von blassblauer Farbe. Es ist in Alkohol schwer löslich, in Aether unlöslich. Die Krystalle sind luftbeständig und verlieren selbst im Vacuum nur wenig an Gewicht.

Amyloxydschwefelsaures Zinkoxyd, $ZnO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 2HO$, krystallisirt in perlmutterglänzenden, dem Barytsalz ähnlichen, theilweise zu Warzen gruppirten Blättchen, die sich in Alkohol lösen und bei 100° C. zersetzen.

Amyloxydschwefelsaures Nickeloxydul, $NiO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 2HO$, bildet schön grüne, zu Warzen gruppirte, längliche Krystallblättchen, die in feuchter Luft zerfliessen, sich in Alkohol lösen, aber in Aether unlöslich sind.

Amyloxydschwefelsaures Manganoxydul, $MnO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 4HO$. Aus der blassrothen wässerigen Lösung scheiden sich im Vacuum über Schwefelsäure fast farblose, platte, durchsichtige Krystalle ab, die an der Luft unverändert bleiben. Wird aber die Lösung längere Zeit der Luft ausgesetzt, so scheiden sich daraus braune, freie Schwefelsäure enthaltende Warzen aus.

Amyloxydschwefelsaures Silberoxyd, $AgO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3$, schiesst beim Verdunsten der wässerigen Lösung in kleinen farblosen, zu Warzen gruppirten Schuppen an, die sich an der Luft schwärzen. Auch die Lösung zersetzt sich beim längeren Stehen an der Luft.

Amyloxydschwefelsaures Quecksilberoxyd, $HgO.SO_3 + C_{10}H_{11}O.SO_3 + 2HO$, entsteht durch Auflösen von geschlämmtem

Quecksilberoxyd in reiner Amyloxydschwefelsäure. Die gelbe Lösung liefert beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure schön dunkelgelbe, zu Warzen gruppirte Krystalle, die an feuchter Luft zerfliessen, einen äusserst scharf bitteren Geschmack haben und sich seifenartig klebrig anfühlen.

Das Eisenoxydulsalz, durch Auflösen von metallischem Eisen in reiner Amyloxydschwefelsäure erhalten, ist in Lösung blassgrün gefärbt, reagirt sauer und schmeckt süsslich bitter. Beim Eindampfen scheidet sich ein Theil des Eisens als Oxyd in braunen Flocken aus. Zuletzt erhält man kleine blassgrüne Krystallkörner, die auch in Alkohol und Aether löslich sind (in letzterem mit grüner Farbe), an der Luft sich schnell gelb färben und zersetzen.

Das Eisenoxydsalz krystallisirt aus der gelben wässerigen Lösung in kleinen, gelben, zerfliesslichen und leicht veränderlichen Körnern. — Das Thonerdesalz bleibt beim Verdunsten der sauer reagirend wässerigen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure, als gallertartige Masse zurück von unangenehm bitterem Geschmack. Dieselbe löst sich in Alkohol und Aether, ist an feuchter Luft zerfliesslich und zersetzt sich von selbst ziemlich schnell.

## Salpetersaures Amyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O.NO_5$. — Es ist ein farbloses, ölartiges Liquidum, von eigenthümlichem wanzenartigen Geruch und süsslichem, brennendem, hintennach sehr unangenehmem Geschmack, in Alkohol und Aether löslich, mit Wasser nicht mischbar. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Zusatz von Wasser wieder ausgeschieden. Es brennt mit weisser, schwach grün gesäumter Flamme. Sein specif. Gewicht beträgt 0,994 bei 10° C. Es siedet bei 148° C. (W. Hofmann) und lässt sich unverändert destilliren. Versucht man aber, seinen Dampf über diese Temperatur hinaus zu erhitzen, so findet Zersetzung Statt, oft unter starker Explosion. Aus diesem Grunde ist es nicht gelungen, die Dampfdichte desselben zu ermitteln.

Das salpetersaure Amyloxyd bildet sich durch directe Behandlung von Amyloxydhydrat mit Salpetersäure bei Gegenwart von Harnstoff oder eines ähnlichen Körpers, der die Bildung von salpetriger Säure verhindert. Nach W. Hofmann erhält man es am besten, wenn man in einer Retorte ohngefähr 30 Grm. concentrirter Salpetersäure mit 10 Grm. gewöhnlicher, weniger starker Salpetersäure mischt, dann etwa 10 Grm. salpetersauren Harnstoff hinzufügt, damit etwa 10 Minuten lang unter öfterem Schütteln in Berührung lässt, und endlich mit 40 Grm. Amyloxydhydrat versetzt. Man muss vorsichtig erhitzten und darf nur allmälig die Temperatur steigern. (Bei Anwendung grösserer Quantitäten obiger Mischung würde eine sehr lebhafte Reaction erfolgen, und wenig oder gar kein salpetersaures Amyloxyd erhalten werden.) Die überdestillirenden flüchtigen

Producte werden in einer gut abgekühlten Vorlage aufgefangen. Man beobachtet in dieser nach beendeter Destillation zwei verschiedene Schichten. Ohne sie von einander zu trennen, schüttelt man das Destillat mit reinem kalten Wasser, lässt darauf die beiden Schichten wiederum sich absondern, hebt die obere, wasserhaltiges salpetersaures Amyloxyd, mit einer Pipette ab, und unterwirft sie der fractionirten Destillation. Der Siedepunkt steigt von 100° C. allmälig auf 148° C. und bleibt dann ziemlich constant; was bei letzterer Temperatur übergeht, wird gesondert aufgefangen. Dieses Product, das salpetersaure Amyloxyd, lässt sich durch wiederholte Rectification leicht völlig rein und von constantem Siedepunkt erhalten.

Von seinem chemischen Verhalten ist nichts weiter bekannt, als dass es sich beim Erhitzen mit einer alkoholischen Kalilösung in salpetersaures Kali und Amylhydrat (wahrscheinlicher Amyloxyd-Aethyloxyd) verwandelt.

## Salpetrigsaures Amyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O . NO_3$. — Von Balard 1844 entdeckt.

Es ist ein schwach gelbliches, beim Erhitzen jedesmal sich dunkler färbendes Liquidum von ähnlichem Geruch wie das salpetrigsaure Aethyloxyd, und 0,877 specif. Gewicht, siedet bei 96° C. (Balard, nach Rieckher bei 91° C.). Seine Dampfdichte beträgt 4,03 (Balard):

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Amyloxyd . . . . . | 2,732 |
| $^1/_2$ Vol. salpetrige Säure . . | 1,315 |
| 1 Vol. salpetrigs. Amyloxyd | 4,047. |

Der Dampf besitzt eine röthlich gelbe Farbe, und bewirkt eingeathmet heftige Kopfschmerzen.

Das salpetrigsaure Amyloxyd bildet sich neben der salpetersauren Verbindung durch Einwirkung von Salpetersäure auf Amyloxydhydrat, besser und reiner gewinnt man es durch Einleiten von salpetrigsaurem Gas in Amyloxydhydrat, welches man währenddem in einer mit Vorlage versehenen Retorte erhitzt. Wenn man das Destillat, eine Mischung von Amyloxydhydrat und salpetrigsaurem Amyloxyd, der fractionirten Destillation unterwirft, und das bei 96° C. Uebergehende gesondert auffängt, so erhält man letztere Verbindung nach einigen Rectificationen leicht ziemlich rein.

Wässerige Kalilauge wirkt nur langsam auf das salpetrigsaure Amyloxyd ein; von alkoholischer Kalilösung dagegen wird es rasch in salpetrigsaures Kali und wahrscheinlich in Amyloxyd-Aethyloxyd verwandelt. Auf schmelzendes Kalihydrat getropft, wobei anfangs eine Entflammung erfolgt, wird es zu valeriansaurem Kali oxydirt. — Mit in

Wasser suspendirtem Bleisuperoxyd erwärmt, zerlegt es sich, nach Rieckher, in Amyloxydhydrat, salpetersaures und salpetrigsaures Bleioxyd.

## Amyloxydphosphorsäure.

Das dreibasisch phosphorsaure Amyloxyd mit drei Atomen Amyloxyd ist noch nicht bekannt, eben so wenig die der Diäthyloxydphosphorsäure correspondirende Diamyloxydphosphorsäure. Auch die Amyloxydphosphorsäure von der Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ 2HO \end{matrix}\right\} . PO_5$ ist bis jetzt nur in ihren Salzen bekannt. Dieselbe entsteht, nach Guthrie, durch Vermischen von concentrirter dreibasischer Phosphorsäure mit dem gleichen Gewicht reinen Amyloxydhydrats. Man schüttelt beide, bis eine vollkommene Mischung erfolgt ist, und setzt dann die schwach röthlich gefärbte Flüssigkeit 24 Stunden lang einer Temperatur von circa 80° C. aus, wobei sie eine weinrothe Farbe annimmt. Dieses ölartige Product wird wiederholt mit Wasser geschüttelt, welches daraus die gebildete Amyloxydphosphorsäure nebst unveränderter Phosphorsäure aufnimmt. Um diese beiden Säuren zu trennen, neutralisirt man sie mit kohlensaurem Kali, dampft die Salzlösung im Wasserbade zur Trockne ein, und extrahirt den Rückstand mit gewöhnlichem Alkohol in der Siedhitze. In der abfiltrirten alkoholischen Lösung ist amyloxydphosphorsaures Kali, nebst etwas phosphorsaurem Kali enthalten. Man destillirt den grössten Theil des Alkohols ab, dampft den Rückstand abermals zur Trockne ein, behandelt ihn wieder mit starkem Alkohol und wiederholt dieselbe Operation noch zwei bis drei Mal, indem man sich zuletzt absoluten Alkohols zum Ausziehen des amylphosphorsauren Kalis bedient.

Das amyloxydphosphorsaure Kali, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ 2KO \end{matrix}\right\} . PO_5$, bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als eine zähe harzige Masse zurück, welche sich durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus wasserfreiem Alkohol rein erhalten lässt. Seine wässerige Lösung verträgt Kochen, ohne Zersetzung.

Aus dem Kalisalze lassen sich die meisten anderen amyloxydphosphorsauren Verbindungen durch doppelte Zersetzung leicht gewinnen, da diese fast alle in Wasser unlöslich oder schwer löslich sind, und hinsichtlich ihrer Löslichkeitsverhältnisse den gewöhnlichen phosphorsauren Salzen überhaupt sich analog verhalten. Von verdünnten Säuren werden sie leicht gelöst. — Beim Erhitzen schwärzen sie sich, unter Ausgabe verschiedener flüchtiger, mit weisser Flamme verbrennender Producte. — Kalihydrat entbindet daraus beim Erhitzen Amyloxydhydrat.

Das Bleisalz, $\left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ 2PbO \end{matrix}\right\} . PO_5$, fällt auf Zusatz von essigsaurem Blei-

oxyd zu einer wässerigen Lösung von amyloxydphosphorsaurem Kali als schweres weisses Pulver nieder. Das Silbersalz ist weiss.

## Phosphorigsaures Amyloxyd.

Zusammensetzung: $2\,C_{10}H_{11}O\,.\,H^{\frown}PO_4$ — Von Wurtz 1845 entdeckt.

Diese Aetherart ist ein farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Oel von schwachem, fuselartigem Geruch, und stechendem, widrigem Geschmack, in Wasser unlöslich; doch bewirkt dies allmälig eine Zersetzung. Ihr specif. Gewicht ist 0,967 bei 19° C. Da die Verbindung erst bei ziemlich hoher Temperatur siedet und sich dabei partiell zersetzt, so hat ihr Siedepunkt nicht genau bestimmt werden können. Sie lässt sich durch einen flammenden Körper nur dann entzünden, wenn sie zuvor stark erhitzt war. Damit getränktes Papier brennt beim Entzünden mit weisser Phosphorflamme.

Das phosphorigsaure Amyloxyd bildet sich neben Amylchlorür und Chlorwasserstoffsäure durch Einwirkung von dreifach Chlorphosphor auf Amyloxydhydrat nach folgender Gleichung: $3\,(C_{10}H_{11}O\,.\,HO) + PCl_3 = 2\,(C_{10}H_{11}O)\,.\,H^{\frown}PO_4 + C_{10}H_{11}Cl + 2\,HCl$. Wurtz empfiehlt folgende Darstellungsweise. Man mischt gleiche Volumina dreifach Chlorphosphor und Amyloxydhydrat, indem man ersteres tropfenweise in dieses einfliessen lässt, und setzt darauf der Mischung vorsichtig Wasser zu, um den überschüssigen Chlorphosphor zu zersetzen. Erhitzung muss hierbei möglichst vermieden werden, und es ist deshalb rathsam, während jener Operation das die Flüssigkeit enthaltende Gefäss von aussen gut abzukühlen. Vernachlässigt man diese Vorsichtsmaassregel, so erhält man ein gefärbtes unreines Product.

Wenn jene Reaction beendet ist, fügt man ein gleiches Volumen Wasser hinzu, schüttelt damit um, und überlässt das Ganze eine Zeit lang sich selbst. Beim ruhigen Stehen sondert sich auf der Oberfläche eine ölige Schicht von phosphorigsaurem Amyloxyd und amyloxydphosphoriger Säure aus. Man hebt dieselbe ab, wäscht sie einige Male mit reinem Wasser, um sie von Chlorwasserstoffsäure zu befreien, und darauf mit einer Lösung von kohlensaurem Natron, welche die amyloxydphosphorige Säure auflöst. Ist letztere vollständig entfernt, so reagirt das hernach obenauf schwimmende phosphorigsaure Amyloxyd neutral. Um es völlig zu reinigen, wäscht man es noch einige Male mit reinem Wasser, und erhitzt es schliesslich im luftleeren Raume zu wiederholten Malen auf 80° bis 90° C., wodurch das noch beigemengte Wasser und Amylchlorür sich verflüchtigen.

An feuchter Luft oder in einem fest verschlossenen Gefässe aufbewahrt, wird das phosphorigsaure Amyloxyd allmälig zersetzt, und nimmt dadurch eine saure Reaction an. — Kochende wässerige Kalilauge zerlegt es leicht in Amyloxydhydrat und phosphorigsaures Kali. Auch eine heisse

Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt Zersetzung und Ausscheidung einer Masse, welche phosphorsaures Silberoxyd enthält. — Salpetersäure wirkt heftig oxydirend, und erzeugt daraus Valeriansäure. — Chlorgas wird davon unter Wärmeentwickelung und Entbindung von Salzsäure absorbirt, und es entstehen verschiedene chlorhaltige Substitutionsproducte, die sich unter Freiwerden von Salzsäure leicht wieder zersetzen. — In Dampfform durch eine glühende Röhre getrieben, liefert es verschiedene gasige Producte, darunter auch Phosphorwasserstoff.

Die in obiger Formel sich aussprechende Ansicht über die rationelle Zusammensetzung der phosphorigsauren Verbindungen habe ich bereits S. 150 ausführlich erörtert. Es ist anzunehmen, dass eben so wie Methyl, Aethyl u. a. in dem Formylradical, $H^\frown C_2$, an die Stelle des Wasserstoffatoms treten können, auch in dem Radical der phosphorigen Säure, $H^\frown P$, derartige Substitutionen möglich sind. Wenn man diesen Wasserstoff durch Amyl substituiren könnte, so würde eine der phosphorigen Säure, $2HO . H^\frown PO_4$, entsprechende amylphosphorige Säure, $2HO . (C_{10}H_{11})^\frown PO_4$, erhalten werden. Diese Säure scheint nach einer unlängst von Williamson veröffentlichten kurzen Notiz eben so wohl zu existiren, wie das

amylphosphorigsaure Amyloxyd: $2(C_{10}H_{11}O) . (C_{10}H_{11})^\frown PO_4$, welches man allerdings einfacher nach der Formel: $3(C_{10}H_{11}O) . PO_3$ zusammengesetzt betrachten könnte, wenn nicht durch Wurtz's Untersuchungen erwiesen wäre, dass alle unorganischen phosphorigsauren Salze die Elemente von 1 Atom Wasser enthalten, welches nicht wie die beiden anderen Wasseratome der phosphorigen Säure durch stärkere Basen ersetzbar ist. Wenn man daher annehmen muss, dass das dritte Wasseratom in anderer Verbindungsweise darin enthalten ist, wie die beiden übrigen, so folgt von selbst, dass auch in der Verbindung: $3(C_{10}H_{11}O) . PO_3$ das eine der drei Atome Amyloxyd eine von den beiden anderen verschiedene Rolle spiele. In Uebereinstimmung mit der S. 150 besprochenen Vorstellungsweise, über die Constitution der phosphorigsauren Salze überhaupt, glaube ich daher jene richtiger als amylphosphorigsaures Amyloxyd auffassen zu müssen.

Das amylphosphorigsaure Amyloxyd ist ein mit Aether und Alkohol mischbares, in Wasser nur wenig lösliches Liquidum, welches sich beim Sieden an der Luft zersetzt, aber weniger leicht verändert, wenn das Sieden in einem Strom von Wasserstoff geschieht. — Man erhält diese Aetherart durch Einwirkung von dreifach Chlorphosphor auf Amyloxyd-Natron.

## Amyloxydphosphorige Säure.

Zusammensetzung: $\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}O\\HO\end{matrix}\right\} . H^\frown PO_4$. — Ebenfalls von Wurtz entdeckt. — Sie ist eine ölartige Flüssigkeit von sehr saurem Geschmack;

frisch bereitet, fast geruchlos und vollkommen in Wasser löslich. Salzsäure scheidet sie aus dieser Lösung wieder aus. Die längere Zeit aufbewahrte Säure löst sich nicht mehr vollkommen in Wasser auf, und das, was davon aufgenommen wird, zersetzt sich dann schnell in Amyloxydhydrat und phosphorige Säure.

Die Darstellungsweise der amyloxydphosphorigen Säure ist der Hauptsache nach schon beim phosphorigsauren Amyloxyd beschrieben, mit welchem sie gleichzeitig durch Einwirkung von dreifach Chlorphosphor auf Amyloxydhydrat entsteht, nach folgender Gleichung: $2(C_{10}H_{11}O . HO) + PCl_3 + 2HO = \left.\begin{matrix} C_{10}H_{11}O \\ HO \end{matrix}\right\} . H\frown PO_4 + C_{10}H_{11}Cl + 2HCl$. Das dabei entstehende ölartige Product, ein Gemenge von phosphorigsaurem Amyloxyd und amyloxydphosphoriger Säure, giebt letztere unter starkem Aufbrausen an kohlensaures Natron ab, wenn man es mit einer nicht zu concentrirten wässerigen Lösung desselben schüttelt. Das gelöste amyloxydphosphorigsaure Natron wird von dem obenauf schwimmenden ungelösten phosphorigsauren Amyloxyd getrennt, und, um die letzten Mengen desselben daraus zu entfernen, hernach noch mit Aether geschüttelt. Auf Zusatz von Salzsäure zu der wässerigen Flüssigkeit scheidet sich dann die amyloxydphosphorige Säure als ölige Schicht ab, die anfangs obenauf schwimmt, weil ihr noch ein wenig Aether beigemengt ist, später aber, wenn dieser sich verflüchtigt hat, auf dem Boden des Gefässes sich ansammelt. Um sie von anhängendem Chlornatrium zu trennen, löst man sie wieder in reinem Wasser, und schlägt sie abermals durch Salzsäure nieder. Man braucht sie dann nur noch gelinde zu erwärmen und eine Zeit lang in den luftleeren Raum zu bringen, um sie völlig rein zu erhalten.

Beim Erhitzen zerlegt sich die amyloxydphosphorige Säure unter Bildung flüchtiger, mit russender Flamme verbrennender Producte; während phosphorige Säure im Rückstande bleibt, die sich in höherer Temperatur weiter in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure verwandelt.

Ihre Salze sind noch wenig untersucht, diejenigen, welche sie mit den Alkalien bildet, sind in Wasser löslich; beim Abdampfen bleiben sie als gallertartige Masse zurück. Sie reduciren salpetersaures Silberoxyd. Auch das Barytsalz ist in Wasser löslich und trocknet im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu einer weichen, zerfliesslichen Masse ein. — Das Bleisalz ist wenig löslich in Wasser und Alkohol. Beim Vermischen des Natronsalzes mit essigsaurem Bleioxyd, scheidet es sich als käsiger Niederschlag aus, der sich leicht, selbst im trocknen Zustande, zersetzt unter Freiwerden von Amyloxydhydrat.

## Borsaures Amyloxyd.

Man kennt ein basisches und ein saures borsaures Amyloxyd, von denen ersteres, nach Ebelmen und Bouquet, durch Einwirkung von

Chlorbor auf Amyloxydhydrat, letzteres durch Erhitzen von Amyloxydhydrat und wasserfreier Borsäure entsteht.

Das basische borsaure Amyloxyd, $3(C_{10}H_{11}O).BO_3$, ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von 0,87 specif. Gewicht. Sein Geruch erinnert an den des Fuselöls. Es siedet zwischen 270° und 275° C., brennt mit weisser, grün gesäumter Flamme. Seine Dampfdichte ist gleich 10,55 gefunden, was von der berechneten Dampfdichte (9,45) ziemlich abweicht.

Um diese Aetherart zu erhalten, leitet man Chlorborgas (auf die S. 154 beschriebene Weise bereitet) in Amyloxydhydrat. Unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen fängt die Flüssigkeit alsbald an, sich in zwei Schichten zu trennen, wovon die obere das gebildete borsaure Amyloxyd enthält. Man hebt dieselbe ab, und unterwirft sie der fractionirten Destillation, wobei der grösste Theil zwischen 260° und 280° C. übergeht. Dieser Theil des Destillats, noch einmal rectificirt, liefert jenen Aether ziemlich rein.

Von Wasser wird derselbe zersetzt, indem dasselbe Borsäure daraus aufnimmt. Auch Ammoniakflüssigkeit zerlegt ihn leicht.

Das saure borsaure Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O \,.\, 2BO_3$, hat im Aussehen mit dem sauren borsauren Aethyloxyd grosse Aehnlichkeit; es bildet eine glasartige, etwas ambrafarbene, durchsichtige Masse von brennendem Geschmack und einem an Fuselöl erinnernden Geruch. Bei 20° C. lässt es sich zu Fäden ausziehen, wie geschmolzenes Glas, entzündet brennt es mit grüner Flamme. Es verträgt Erhitzung bis beinahe auf 300° C., ohne sich zu zersetzen. Bei 300° C. stösst es reichliche weisse Dämpfe aus; noch stärker erhitzt, bläht es sich auf, und hinterlässt endlich geschmolzene Borsäure. In wasserfreiem Aether ist es ohne Veränderung löslich. Von Wasser und schon durch die Feuchtigkeit der Luft wird es leicht zersetzt.

Beim Uebergiessen von 1 Thl. geschmolzener Borsäure mit 2 Thln. Amyloxydhydrat findet nur eine unbeträchtliche Wärmeentwickelung Statt; beim nachherigen Erwärmen schwillt die Borsäure beträchtlich an, und man kann dann sogar bis 180° C. erhitzen, ohne dass etwas überdestillirt. Behandelt man darauf die wieder erkaltete Masse mit wasserfreiem Aether, so nimmt dieser das gebildete saure borsaure Amyloxyd auf, und hinterlässt dasselbe beim Verdampfen als glasige Substanz. Um die letzten Antheile des Aethers daraus zu entfernen, ist es nöthig, den Rückstand noch auf 250° bis 270° C. zu erhitzen.

## Kieselsaures Amyloxyd (basisches).

Zusammensetzung: $3(C_{10}H_{11}O) \,.\, SiO_3$. Es ist eine farblose Flüssigkeit von schwachem an das Fuselöl erinnernden Geruch, mit Alkohol, Aether und Amyloxydhydrat in allen Verhältnissen mischbar, in Wasser unlöslich; auch wird es von letzterem viel langsamer zersetzt als

das kieselsaure Aethyloxyd. Sein specif. Gewicht ist 0,868 bei 20° C. Es siedet zwischen 322° und 325° C., brennt beim Erhitzen an der Luft mit langer weisser Flamme, unter Ausscheidung von Kieselerde in Form eines staubartigen feinen Pulvers. Seine Dampfdichte ist = 15,2 gefunden, welche Zahl jedoch keinem einfachen Condensationsverhältniss entspricht.

Das kieselsaure Amyloxyd entsteht, nach Ebelmen, wenn man Chlorsilicium in wasserfreies Amyloxydhydrat tröpfelt. Es erfolgt dabei besonders zu Anfang eine bedeutende Entwickelung von Salzsäuregas und gleichzeitig Temperaturerniedrigung. Erst später, wenn die Gasentwickelung sehwächer wird, fängt die Mischung an sich zu erwärmen. Bei nachheriger Destillation derselben entweicht zuerst noch viel Salzsäure, hernach destillirt das überschüssige Amyloxydhydrat ab, und zuletzt geht zwischen 320° und 340° C. kieselsaures Amyloxyd über. Dieses Product wird noch einige Male rectificirt, bis man eine Flüssigkeit erhält, welche constant zwischen 322° und 325° C. siedet.

Wie vom Wasser wird das kieselsaure Amyloxyd auch schwierig von alkoholischer Ammoniakflüssigkeit verändert. — Alkoholische Natronlösung zersetzt es dagegen leicht, wobei sich kieselsaures Natron erzeugt. Verbindungen des Amyloxyds mit der Kieselsäure in anderen Verhältnissen sind noch nicht dargestellt.

## Kohlensaures Amyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O \cdot CO_2$. — Es ist eine klare farblose Flüssigkeit von angenehmem ätherartigen Geruch und 0,9144 specif. Gewicht; mit Wasser nicht mischbar. Es siedet bei ohngefähr 224° C.

Medlock erhielt diese Aetherart durch Zersetzung des chlorkohlensauren Amyloxyds mittelst Wasser. Das Amyloxydhydrat absorbirt Chlorkohlenoxydgas in grosser Menge und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung (1 Grm. des ersteren erfordert beinahe 1 Litre des letzteren zur völligen Sättigung). Um eine grössere Quantität vollständig zu sättigen, ist es nöthig, mehrere Flaschen mit Chlorkohlenoxydgas zu füllen, das Amyloxydhydrat, nachdem es aus der ersteren Flasche jenes Gas absorbirt hat, in die zweite Flasche und dann sofort aus einer in die andere Flasche überzugiessen. Bei dieser Operation ist es unvermeidlich, dass nicht Feuchtigkeit aus der Luft angezogen wird, wodurch es geschieht, dass bei Anwendung vollständig trockner Materialien das ganz mit Chlorkohlenoxydgas gesättigte Product eine aus zwei Schichten bestehende gelbe Flüssigkeit darstellt, deren untere mit Salzsäure gesättigtes Wasser ist. Die obere Schicht, welche mit einer Pipette abgenommen wird, besitzt einen eigenthümlichen, von dem des Chlorkohlenoxydgases verschiedenen, aber dem des chlorkohlensauren Aethyloxyds sehr ähnlichen Geruch, und besteht wahrscheinlich, wenigstens zum grossen Theil, aus chlorkohlensaurem Amyloxyd. Medlock behandelte dieses Liquidum

zur Abscheidung der aufgelösten Chlorwasserstoffsäure mit trocknem Bleioxyd, und unterwarf es dann der Destillation. Hierbei schwärzte es sich unter stürmischer Entwickelung von Kohlensäure und Chlorwasserstoffsäure, während der Siedepunkt rasch von 150° C. auf 224° C. stieg. Das zuletzt übergegangene Product, welches, gesondert aufgefangen, bei nochmaliger Rectification einen constanten Siedepunkt zeigte, war reines kohlensaures Amyloxyd, im Geruch wesentlich verschieden von dem, welchen die Flüssigkeit vor der Destillation besass. — Obige Zersetzung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht: $C_{10}H_{11}O . \left\{ \begin{matrix} CO, Cl \\ CO_2 \end{matrix} \right. +$ $HO = C_{10}H_{11}O . CO_2 + HCl + CO_2$.

Das kohlensaure Amyloxyd bildet sich ferner aus dem oxalsauren Amyloxyd auf ähnliche Weise, wie das kohlensaure Aethyloxyd, nämlich durch Behandlung mit Kalium (oder Natrium). Bruce fand, dass dieses Metall auf vollkommen trocknes oxalsaures Amyloxyd lebhaft einwirkt, und dass es sich dabei unter Wärmeentwickelung mit einer braunen Masse bekleidet, während ein farbloses entzündliches Gas entweicht. Sobald die Gasentwickelung nachlässt, muss die Zersetzung durch gelindes Erhitzen unterstützt werden. Bei nachheriger Destillation geht eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit über und in der Retorte bleibt ein brauner Rückstand, welcher vorzugsweise aus kohlensaurem Kali und Kohle besteht, ein Beweis, dass partiell eine totale Zerstörung des oxalsauren Amyloxyds erfolgt ist. Die übergegangene Flüssigkeit besteht aus vier verschiedenen Substanzen, die durch fractionirte Destillation getrennt werden können. Zuerst geht bei circa 130° C. Amyloxydhydrat über, dann bei 224° C. kohlensaures Amyloxyd, dessen Menge etwa drei Viertel vom Ganzen beträgt, hierauf bei 260° C. ein wenig unverändertes oxalsaures Amyloxyd, und eine dunkle, sehr stark riechende Substanz von unbekannter Natur bleibt in der Retorte zurück. Aus dem für sich aufgefangenen, bei circa 224° C. siedenden Destillate kann durch Rectification das kohlensaure Amyloxyd leicht rein erhalten werden. Ueberhaupt liefert diese Darstellungsmethode dasselbe in ziemlich reichlicher Menge und mit weniger Mühe als die zuerst beschriebene. Der Zersetzungsprocess selbst ist noch nicht gehörig erklärt, eben so wenig wie der ganz ähnliche Vorgang bei der Einwirkung von Kalium auf oxalsaures Aethyloxyd.

Das chlorkohlensaure Amyloxyd ist noch nicht in reinem Zustande dargestellt, ist jedoch wahrscheinlich das Product, welches zunächst durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Amyloxydhydrat entsteht, und welches dann durch die nicht zu vermeidende Gegenwart von Wasser in kohlensaures Amyloxyd verwandelt wird (s. d. S. 311).

## Carbaminsaures Amyloxyd.

Amylurethan. — Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O.\left\{\begin{matrix}CO,H_2N\\CO_2\end{matrix}\right.$.

Es ist ein fester Körper, in Alkohol, Aether und kochendem Wasser löslich; aus letzterem krystallisirt es in seideglänzenden Nadeln. Es schmilzt bei 66° C. und destillirt bei 220° C. unverändert über.

Man erhält es leicht durch Einleiten von Chlorcyangas in Amyloxydhydrat, von dem es rasch absorbirt wird. Die Flüssigkeit bräunt sich dann nach einiger Zeit und scheidet Chlorammonium in reichlicher Menge aus. Wenn man alsdann die ganze Mischung destillirt, so geht zuerst bei ohngefähr 100° C. Amylchlorür, später bei 220° C. carbaminsaures Amyloxyd über. — Diese Bildungsweise ist dieselbe, wie wir sie Seite 167 beim carbaminsauren Aethyloxyd kennen gelernt haben. Ohne Zweifel wird ihr auch hier die Gegenwart von Wasser förderlich sein.

Diese Verbindung bildet sich ebenfalls durch Behandlung des rohen chlorkohlensauren Amyloxyds mit Ammoniak (Medlock).

## Oxalsaures Amyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O.C_2O_3$. — Es ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von starkem Geruch nach Wanzen, siedet bei 262° C. Seine Dampfdichte ist gleich 8,4 von Balard gefunden.

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Amyloxydgas . . . . | 5,464 |
| 1 Vol. Oxalsäuredampf . . . | 2,492 |
| 1 Vol. oxalsaures Amyloxyd . . | 7,956. |

Diese Aetherart entsteht, nach Balard, wenn man Amyloxydhydrat mit einem ziemlichen Ueberschusse von krystallisirter Oxalsäure erhitzt. Es bilden sich dann zwei Flüssigkeitsschichten, eine schwerere, welche wässerige Oxalsäure enthält, und darüber eine saure ölige Schicht von deutlichem Wanzengeruch, welche hauptsächlich aus Amyloxydoxalsäure besteht. Letztere wird heiss abgehoben, erkalten gelassen, wobei sich noch Oxalsäurekrystalle abscheiden, und für sich der Destillation unterworfen; die Siedetemperatur steigt dabei allmälig auf 262° C. Was bei dieser Temperatur übergeht, wird gesondert aufgefangen, und ist oxalsaures Amyloxyd, welches durch wiederholte Rectification leicht völlig rein erhalten werden kann. Seine Bildung ist dadurch leicht zu erklären, dass die Amyloxydoxalsäure sich in höherer Temperatur geradeauf in Oxalsäurehydrat und oxalsaures Amyloxyd zerlegt.

Dieser Aether zersetzt sich, wie das oxalsaure Aethyloxyd, in Berührung mit Wasser, besonders alkalihaltigem, leicht in Oxalsäure und Amyloxydhydrat. — Trocknes Ammoniakgas verbindet sich damit zu

oxaminsaurem Amyloxyd, wobei zugleich Amyloxydhydrat frei wird. Wässeriges Ammoniak erzeugt damit Oxamid und Amyloxydhydrat. — Mit Cyankalium zerlegt es sich beim Erhitzen in Amylcyanür und oxalsaures Kali. Seine hohe Siedetemperatur und die Leichtigkeit, womit sich das Amyloxyd von der Oxalsäure trennt, machen es überhaupt sehr geeignet als Mittel zur Darstellung anderer Amylverbindungen.

## Amyloxydoxalsäure.

Zweifach-oxalsaures Amyloxyd. — Zusammensetzung: $HO . C_2 O_3 + C_{10} H_{11} O . C_2 O_3$. — Diese Säure ist bis jetzt nicht im reinen Zustande bekannt. Sie ist das ölartige, nach Wanzen riechende Liquidum, welches, wie zuvor beim oxalsauren Aethyloxyd beschrieben, sich beim Erhitzen von Amyloxydhydrat mit überschüssiger krystallisirter Oxalsäure als leichtere Flüssigkeitsschicht absondert, und bei der Destillation in oxalsaures Amyloxyd und Oxalsäurehydrat zerfällt. Sie besitzt einen stark sauren Geschmack und zersetzt die kohlensauren Basen unter Kohlensäureentwickelung, indem sich amyloxydoxalsaure Salze bilden. Balard, dem wir die Kenntniss dieser Säure wie ihrer Verbindungen verdanken, hat nicht ausdrücklich erwähnt, ob sich jene unverändert mit Wasser vermischen lässt, oder von diesem, wie das oxalsaure Amyloxyd in Oxalsäure und Amyloxydhydrat zerlegt wird.

Die amyloxydoxalsauren Salze sind im Allgemeinen wenig beständig und werden, in wässeriger Lösung, durch Kochen rasch zersetzt in oxalsaure Salze und Amyloxydhydrat. Auch in trocknem Zustande erleiden dieselben schon bei gewöhnlicher Temperatur der Luft eine ähnliche Veränderung, woher es kommt, dass sie den dem oxalsauren Amyloxyd eigenthümlichen Wanzengeruch verbreiten.

Amyloxydoxalsaures Kali stellt man am besten aus dem Kalksalz dar durch Fällen mit kohlensaurem Kali. Beim Abdampfen der abfiltrirten Lösung in sehr gelinder Wärme krystallisirt es in perlmutterglänzenden Blättchen aus, die einen starken Fettglanz besitzen.

Amyloxydoxalsaurer Kalk, $CaO . C_2 O_3 + C_{10} H_{11} O . C_2 O_3 + 2 HO$, entsteht durch Neutralisiren der rohen Säure mit kohlensaurem Kalk. Beim Uebergiessen mit warmem Wasser löst sich dann das gebildete Kalksalz auf und scheidet sich beim Erkalten in rectangulären Blättern aus. Das lufttrockne Salz lässt sich ohne Zersetzung nicht auf $100^0$ C. erhitzen.

Amyloxydoxalsaures Silberoxyd, $AgO . C_2 O_3 + C_{10} H_{11} O . C_2 O_3$, scheidet sich nach dem Vermischen der warmen wässerigen Lösungen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd während des Erkaltens in wasserfreien, fettglänzenden Schuppen aus, die durch Licht leicht geschwärzt werden, auch beim Aufbewahren sich allmälig zersetzen.

## Oxaminsaures Amyloxyd.

Oxamylan; Amylätheroxamid. — Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O . \left\{\begin{matrix} C_2O_2, H_2N. \\ C_2O_3. \end{matrix}\right.$ — Diesen Aether erhält man neben Amyloxydhydrat in Form von Krystallkrusten, wenn man oxalsaures Amyloxyd mit trocknem Ammoniak zusammenbringt. Auch bildet es sich durch Einleiten von Ammoniakgas in eine alkoholische Lösung des oxalsauren Amyloxyds, und krystallisirt dann hernach beim Verdunsten des Alkohols aus: $2(C_{10}H_{11}O . C_2O_3) + H_3N = C_{10}H_{11}O . \left\{\begin{matrix} C_2O_2, H_2N \\ C_2O_3 \end{matrix}\right. + C_{10}H_{11}O . HO$. Wässerige Ammoniakflüssigkeit erzeugt mit dem oxalsauren Amyloxyd nur Oxamid nebst Amyloxydhydrat.

Das oxaminsaure Amyloxyd ist in Wasser unlöslich, wird aber beim Kochen damit zersetzt und zerfällt dann in Amyloxydhydrat und Oxaminsäure. Aehnlich wirken wässerige Alkalien zerlegend darauf ein.

## Cyansaures Amyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O . C_2NO$. — Man erhält es, nach Wurtz, durch Destillation einer Mischung von 2 Thln. amyloxydschwefelsaurem Kali und 1 Thl. cyansaurem Kali, welcher man ausserdem noch zur gleichförmigen Vertheilung der Wärme etwas Quecksilber zusetzt. Man kann dann rasch und über freiem Feuer destilliren, und erhält ein ölartiges Destillat, welches ziemlich flüssig ist, wenn eine namhafte Menge cyansaures Amyloxyd darin enthalten ist. Durch Rectification wird das bei ohngefähr 100° C. siedende cyansaure Amyloxyd von der weniger flüchtigen ölartigen Substanz getrennt.

Es löst sich im wässerigen Ammoniak auf; beim Verdunsten dieser Lösung krystallisirt Amylharnstoff von der empirischen Zusammensetzung $C_{12}H_{14}N_2O_2$ aus, der also die Elemente von cyansaurem Amyloxyd plus Ammoniak enthält. — Beim Kochen mit Kalilauge zerlegt sich das cyansaure Amyloxyd in kohlensaures Kali und Amylamin. Ueberhaupt scheint es in seinem chemischen Verhalten dem cyansauren Aethyloxyd (s. d.) sehr ähnlich zu sein.

Cyanursaures Amyloxyd ist noch unbekannt. Was Schlieper unter diesem Namen beschrieben hat, ist allophansaures Amyloxyd.

## Amylchlorür.

Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})Cl$. — Es ist ein farbloses Liquidum, von ziemlich angenehmem ätherartigen Geruch, unlöslich in Wasser und Salzsäure, dagegen mit Aether, Alkohol und Amyloxydhydrat leicht mischbar. Es siedet bei 100° C., ist entzündlich und brennt mit leuch-

tender, grün gesäumter Flamme. Seine Dampfdichte beträgt 3,77 nach Balard:

| | |
|---|---|
| 1/2 Vol. Amylgas . . . . . | 2,452 |
| 1/2 Vol. Chlor . . . . . . . | 1,224 |
| 1 Vol. Amylchlorür . . . . | 3,676. |

Man erhält das Amylchlorür, nach Balard, sehr leicht durch längeres Kochen einer Mischung von concentrirter wässeriger Chlorwasserstoffsäure und Amyloxydhydrat in einer mit dem unteren Ende des Liebig'schen Kühlapparates verbundenen Retorte, so dass die sich verflüchtigenden Dämpfe condensirt stets wieder zurückfliessen. Zuletzt wird das Product in eine kalt gehaltene Vorlage überdestillirt. Das farblose Destillat besteht aus zwei Flüssigkeitsschichten, deren obere Amylchlorür ist. Um dasselbe von dem der Zersetzung entgangenen und noch darin aufgelösten Amyloxydhydrat zu befreien, hebt man es ab, und schüttelt es mit concentrirter Salzsäure, wovon letzteres aufgenommen wird. Durch öfteres Schütteln zuerst mit schwach alkalischem, hernach mit reinem Wasser, Behandlung mit geschmolzenem Chlorcalcium und wiederholte Rectification ist dann das Amylchlorür leicht rein zu erhalten.

Nach Cahours bildet sich dasselbe ebenfalls durch Destillation eines Gemenges gleicher Gewichtstheile von fünffach Chlorphosphor und Amyloxydhydrat. Das Destillat wird auf die eben angegebene Weise weiter gereinigt.

Die alkoholische Lösung des Amylchlorürs wird nicht durch salpetersaures Silberoxyd gefällt; auch durch weingeistige Kalilauge in der Kälte nicht verändert. Durch Erhitzen der letzteren Mischung in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° C. bildet sich Chlorkalium und Amyloxyd-Aethyloxyd (s. d. S. 299).

Mit Schwefelkalium und Kaliumsulfhydrat verwandelt es sich unter denselben Verhältnissen in Amylsulfuret und Amylsulfhydrat.

Durch Einwirkung von trocknem Chlorgas im Sonnenlichte verwandelt sich das Amylchlorür, unter Salzsäurebildung, in eine ziemlich klare, farblose Flüssigkeit von starkem camphorartigen Geruch von der Zusammensetzung $C_{10}H_3Cl_9$, welche man demnach als achtfach gechlortes Amylchlorür betrachten könnte. Aller Wahrscheinlichkeit nach gehört aber dies Product nicht mehr der Amylreihe an, sondern möchte eher das Chlorid des sechsfach gechlorten Valerylradicals sein: $C_{10}H_3Cl_9 = \left(C_8\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_6\end{matrix}\right.\right)C_2{}^\frown Cl_3$. Es wäre zu prüfen, ob die ausserhalb des Radicals stehenden drei Chloratome durch Behandlung mit Kalilauge gegen Sauerstoff sich austauschen lassen, und ob hierbei sechsfach gechlorte Valeriansäure entsteht.

## Amylbromür.

Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})Br$. — Es ist ein farbloses, mit

Wasser nicht mischbares, und darin untersinkendes Liquidum von knoblauchartigem Geruch und scharfem Geschmack, leicht löslich in Alkohol und Aether. Vom Sonnenlichte erleidet es keine Veränderung. Es lässt sich schwer entzünden und brennt mit grünlicher Flamme. Wässerige Kalilauge ist ohne Einwirkung auf dasselbe; von alkoholischer Kaliflüssigkeit dagegen wird es rasch zersetzt, wahrscheinlich in ähnlicher Weise, wie die Chlorverbindung.

Nach Cahours entsteht das Amylbromür durch Erhitzen eines Gemenges von 45 Thln. Amyloxydhydrat, 3 Thln. Phosphor und 8 Thln. Brom in einer mit Vorlage versehenen Retorte. Das Destillat wird mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

## Amyljodür.

Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})J$. — Es ist eine farblose, durchsichtige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von schwachem ätherischen Geruch und scharfem, beissendem Geschmack, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar; siedet bei 146°C. Sein specif. Gewicht ist gleich 1,51 bei 11°C. Seine Dampfdichte beträgt 6,675 (Cahours):

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Amylgas . . . . . | 2,452 |
| $^1/_2$ Vol. Joddampf . . . . . | 4,383 |
| 1 Vol. Amyljodür . . . . | 6,835. |

Es lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur durch einen brennenden Körper nicht entflammen, aber sein Gas brennt mit purpurrother Flamme.

Nach Frankland bereitet man das Amyljodür am besten auf die Weise, dass man in 7 Thln. Amyloxydhydrat nach und nach 4 Thle. Jod löst und vor jedem Zusatz von Jod ein Stückchen Phosphor einträgt, bis die damit geschüttelte Flüssigkeit fast ganz farblos geworden ist. Dieselbe besitzt dann eine ölige Consistenz und stösst an der Luft reichliche Dämpfe von Jodwasserstoffsäure aus. Wenn man sie darauf aus dem Oelbade destillirt, so geht ein farbloses, viel Jodwasserstoffsäure und unverändertes Fuselöl enthaltendes Liquidum in die Vorlage über, welches zur Entfernung jener Säure mit einer geringen Menge von Wasser geschüttelt und nach vierundzwanzigstündigem Stehen über Chlorcalcium rectificirt wird. Es fängt meist schon bei 120°C. an zu sieden; allmälig aber steigt die Siedetemperatur auf 146°C., wobei etwa $^1/_3$ der Flüssigkeit übergeht. Dieses letzte Drittel ist gesondert aufzufangen. Dasselbe ist, wenn durch das Waschen mit Wasser nicht alle Jodwasserstoffsäure entfernt war, durch freies Jod violett gefärbt, von dem es durch abermalige Rectification über Quecksilber leicht befreit werden kann. (Was bei der ersten fractionirten Destillation zwischen 120° und 146° C. übergeht, ist ein Gemenge von Amyljodür und Amyloxydhydrat und kann mit Vortheil zur Darstellung neuer Portionen

reinen Amyljodürs benutzt werden, zu welchem Zwecke man es aufs Neue mit Jod und Phosphor versetzt.)

Von wässeriger Kalilauge wird das Amyljodür wenig verändert, von alkoholischer aber beim Erwärmen leicht in Jodkalium und Amyloxyd-Aethyloxyd (?) verwandelt. — Das Sonnenlicht bewirkt eine langsame Zersetzung, indem es sich vom freiwerdenden Jod röthet. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Quecksilber entsteht Jodquecksilber und eine Verbindung von Quecksilber mit Amyl, das Amylquecksilber.

Kalium wirkt energisch darauf ein, wenn man beide bis zum Schmelzpunkte des ersteren erhitzt, und zerlegt es in Jodkalium und Amyl.

Sein Verhalten gegen Zink und Zinkamalgam findet sich beim Amyl S. 294 und weiter unten bei Amylwasserstoff beschrieben.

Auch metallisches Zinn bewirkt bei einer Temperatur von 220° bis 240° C. eine ähnliche Zersetzung.

## Amylcyanür.

Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})C_2N$. — Es ist ein farbloses, dünnflüssiges Liquidum von eigenthümlichem, widerlichem Geruch, in Wasser schwer, in Alkohol leicht löslich. Sein specif. Gewicht beträgt 0,806 bei 20° C. Es siedet constant bei 146° C., ist entzündlich und brennt mit leuchtender, russender Flamme. Seine Dampfdichte ist von Frankland und mir gleich 3,333 gefunden:

| | | |
|---|---|---|
| 1/2 | Vol. Amyldampf . . . . | 2,452 |
| 1/2 | „ Cyangas . . . . . | 0,898 |
| 1 | „ Amylcyanürdampf . | 3,350. |

Man erhält das Amylcyanür durch trockne Destillation einer innigen Mischung von 1 Thl. gepulvertem Cyankalium und 3 Thln. amyloxydschwefelsaurem Kali, am besten aus gewöhnlichen, auf einem Drahtnetz über Kohlen liegenden Medicinflaschen, in deren Hals eine etwas weite, gebogene Glasröhre eingesetzt ist, die mit ihrem anderen Ende in einer Vorlage oder einem Liebig'schen Kühlapparat mündet. Wollte man grössere Quantitäten auf einmal erhitzen, so würde man wegen der ungleichmässigen Vertheilung der Wärme eine grosse Menge von Nebenproducten erhalten.

Das weingelb gefärbte flüssige Destillat enthält ausser Cyanamyl noch cyansaures Amyloxyd (von dem Gehalt des käuflichen Cyankaliums an cyansaurem Kali), Cyanammonium und kohlensaures Ammoniak. Um jenes von diesen Beimengungen zu trennen, muss man es wiederholt mit Wasser schütteln. Es wird darauf über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, wobei man das, was bei 146° C. übergeht, gesondert auffängt.

Das Amylcyanür ist auch leicht durch wiederholte Destillation von Amylchlorür oder oxalsaurem Amyloxyd über gepulvertes Cyankalium zu erhalten.

Kochende Kalilauge, besonders weingeistige, zerlegt das Amylcyanür ähnlich wie das Cyanäthyl leicht in capronsaures Kali und Ammoniak. — Seine alkoholische Lösung wird durch salpetersaures Silberoxyd nicht gefällt. — Kalium bildet damit beim Erwärmen Cyankalium und unter anderen nicht näher untersuchten Producten eine dem Kyanäthin (s. Aethylcyanür) ähnliche organische Salzbase.

## Amylrhodanür.

Amylsulfocyanür; Schwefelcyanamyl. — Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})\,C_2NS_2$. — Es ist eine hellgelbe, auf Wasser schwimmende, ölartige Flüssigkeit von starkem knoblauchartigen Geruch, welche sich beim Aufbewahren dunkler färbt. Wahrscheinlich rührt dies von fremdartigen Beimengungen her. Es ist in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar und kann aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder gefällt werden. Sein specif. Gewicht beträgt 0,905 bei 20° C. Es siedet bei 197° C., ist entzündlich und brennt mit weisser, russender Flamme. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt es beim Kochen in Amyldithionsäure (s. d.).

Zur Darstellung des Amylrhodanürs empfiehlt O. Henry, gleiche Volumen krystallisirtes amyloxydschwefelsaures Kali und Kaliumrhodanür, — Medlock 2 Thle. amyloxydschwefelsaures Kali und 1 Thl. Kaliumrhodanür — innig gemengt, in einer weiten, mit gut abgekühlter Vorlage versehenen Retorte zu destilliren. Das mit Wasser in reichlicher Menge übergehende, auf diesem schwimmende rohe Oel wird abgehoben, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und dann destillirt, wobei der Siedepunkt allmälig von 170° auf 260° C. steigt. Durch fractionirte Destillation erhält man hieraus das Amylcyanür von constantem Siedepunkt (197° C.).

## Amylsulfuret.

Einfach Schwefelamyl. — Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})S$. — Es ist eine farblose, stark nach Zwiebeln riechende und schmeckende Flüssigkeit, leichter als Wasser und darin unlöslich, mit Alkohol und Aether mischbar; siedet bei ohngefähr 210° C. Seine Dampfdichte beträgt 6,3 (Balard):

| | | |
|---|---|---|
| 1 | Vol. Amyldampf . . . . | 4,909 |
| $^1/_6$ | „ Schwefeldampf . . . | 1,105 |
| 1 | „ Schwefelamyldampf . | 6,014. |

Man erhält das Amylsulfuret, nach Balard, durch Destillation einer Mischung von Amylchlorür mit einer alkoholischen Lösung von einfach Schwefelkalium, oder besser, indem man beide in einer hermetisch verschlossenen Röhre anhaltend einer Temperatur von 100° C. aus-

setzt. Es scheidet sich dann auf Zusatz von Wasser aus, worin das gleichzeitig gebildete Chorkalium gelöst bleibt. Durch Waschen mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und fractionirte Destillation wird es völlig rein erhalten.

Amyldisulfuret; zweifach Schwefelamyl, $(C_{10}H_{11})\,S_2$, ist ein bernsteingelbes Liquidum von sehr heftigem, durchdringendem Knoblauchgeruch. Sein specif. Gewicht beträgt 0,918 bei 18° C. Es siedet zwischen 240° und 260° C., ist entzündlich und brennt mit weisser, stark leuchtender Flamme.

O. Henry erhielt dasselbe durch Destillation gleicher Volumen von krystallisirtem amyloxydschwefelsauren Kali und einer sehr concentrirten Lösung von zweifach Schwefelkalium, aus einer sehr geräumigen Retorte, weil sich die Mischung dabei stark aufbläht. Das mit dem Wasser übergehende, darauf schwimmende gelbe Oel wird davon abgehoben und zu wiederholten Malen von geschmolzenem Chlorcalcium abdestillirt. Was zuerst bei 210° C. übergeht, ist ziemlich reines einfach Schwefelamyl. Später destillirt zwischen 240° und 260° C. das zweifach Schwefelamyl über.

Concentrirte Kalilauge und Ammoniak sind fast ganz ohne Einwirkung auf zweifach Schwefelamyl, gleichfalls Salzsäure und Königswasser. — Concentrirte Schwefelsäure bewirkt in der Kälte eine schwache Färbung, beim Erhitzen eine Bräunung, wobei schweflige Säure entweicht. Auf nachherigen Zusatz von Wasser erhält die Flüssigkeit ein milchiges Ansehen und verbreitet dann einen an Thymian und zugleich an Rettig erinnernden Geruch. — Kochende verdünnte Salpetersäure oxydirt das zweifach Schwefelamyl zu Amyldithionsäure.

Das einfach Schwefelamyl kann sich, wie das Aethylsulfuret, mit den Schwefelmetallen zu salzartigen Verbindungen vereinigen, in denen es die Rolle einer Säure zu spielen scheint; doch haben sich dieselben bis jetzt noch nicht durch directe Vereinigung ihrer näheren Bestandtheile hervorbringen lassen. Ihre Darstellung gelingt aber leicht aus dem

## Amylsulfhydrat.

Schwefelwasserstoff-Schwefelamyl; Amylmercaptan. — Zusammensetzung: $HS\,.\,C_{10}H_{11}\,S$. — Es ist eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit von sehr durchdringendem, zwiebelartigem Geruch; unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Sein specif. Gewicht ist 0,835 bei 21° C. Es siedet bei 117° C. (Krutzsch); das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 3,631 (Krutzsch):

| | | | |
|---|---|---|---|
| $^1/_2$ | Vol. | Schwefelamyldampf . . . | 3,007 |
| $^1/_2$ | „ | Schwefelwasserstoffgas . . | 0,587 |
| 1 | „ | Amylsulfhydratdampf . . | 3,594. |

Das Amylsulfhydrat entsteht, nach Krutzsch, durch Destillation der gemischten concentrirten Lösungen von amyloxydschwefelsaurem Kali und Kaliumsulfhydrat, welches letztere mit Schwefelwasserstoff vollständig gesättigt sein muss, aus einem Oel- oder Chlorcalciumbade, um Stossen zu vermeiden. Das mit Wasser übergehende Oel wird abgehoben, mit Wasser noch einige Male geschüttelt, darauf über Chlorcalcium getrocknet und für sich rectificirt. — Man erhält es ebenfalls, nach Balard, durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat mit Chloramyl, am besten in einem verschlossenen Gefässe. Das Product wird mit Wasser versetzt und das dadurch ausgeschiedene Oel wiederholt mit neuen Portionen Wasser geschüttelt, um es von beigemengtem Alkohol zu befreien.

Das Amylsulfhydrat wird von Kalilauge auch in der Wärme nicht verändert. — Längere Zeit der Luft ausgesetzt, erleidet es allmälig eine Zersetzung, in Folge deren es in einfach (zweifach?) Schwefelamyl übergeht. — Durch Kochen mit Salpetersäure verwandelt es sich, wie das zweifach Schwefelamyl und das Amylrhodanür, in Amyldithionsäure. — Quecksilberoxyd sowie mehrere Metallsalze bewirken in Berührung mit dem Amylsulfhydrat einen Austausch des Wasserstoffs gegen Metall, wodurch die sogenannten Amylmercaptide entstehen, Doppelverbindungen von Amylsulfid mit Schwefelmetallen. Von diesen sind erst wenige bekannt.

Amylsulfid-Blei scheidet sich als gelbes, terpentinähnliches Coagulum aus, wenn man Amylsulfhydrat in eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd bringt.

Amylsulfid-Kupfer ist eine grüne, klebrige Masse, die beim Vermischen von Amylsulfhydrat mit einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd ausfällt.

Amylsulfid-Quecksilber. Amylsulfhydrat und Quecksilberoxyd wirken mit grosser Heftigkeit und starker Wärmeentwickelung auf einander und vereinigen sich zu einem klaren, farblosen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer blätterig und strahlig krystallinischen, durchscheinenden Masse erstarrt. Dieses Salz ist im Wasser unlöslich, in siedendem Alkohol und Aether nur wenig löslich. Das, was in der Siedhitze davon aufgenommen ist, scheidet sich beim Erkalten in krystallinischen Schuppen wieder aus. Es schmilzt bei 100⁰ C. zu einem klaren Liquidum. Von schwefelwasserstoffhaltigem Wasser wird es langsam unter Schwärzung zersetzt. Kalilauge, selbst siedende, ist ohne Einwirkung darauf.

Eine dem Kohlensulfid-Aethyl correspondirende Verbindung von Kohlensulfid mit Schwefelamyl ist noch nicht bekannt, eben so wenig eine der Aethylsulfokohlensäure entsprechende Amylsulfokohlensäure.

## Amyloxydsulfokohlensäure.

Syn. Xanthamylsäure; zweifach Amyl-Oxysulfocarbonat (Berzelius).

Zusammensetzung: $HO.CS_2 + C_{10}H_{11}O.CS_2$. — Diese Säure scheidet sich, nach Erdmann, beim Uebergiessen des Kalisalzes mit verdünnter Salzsäure als eine blassgelbe ölartige Verbindung ab, welche sauer reagirt, einen sehr unangenehmen durchdringenden Geruch besitzt, und, entzündet, mit leuchtender Flamme brennt. Sie ist nur wenig schwerer als Wasser und wird davon sehr bald zersetzt. Auf die Haut gebracht, bewirkt sie eine gelbe Färbung derselben.

Amyloxydsulfokohlensaures Kali, $KO.CS_2 + C_{10}H_{11}O.CS_2$, entsteht, wenn man eine Lösung von geschmolzenem, vom Krystallwasser befreitem Kalihydrat in Amyloxydhydrat bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction und Kohlensulfid versetzt. Das sich dabei erhitzende Gemisch erstarrt nach dem Erkalten zu einem Brei von glänzenden blassgelben Schuppen. Dieses Salz wird darauf durch Waschen mit wasserfreiem Aether, worin es nur wenig löslich ist, von der Mutterlauge befreit und zwischen oft erneutem Fliesspapier ausgepresst. — Im lufttrocknen Zustande ist es wasserfrei, in Alkohol und Wasser, besonders in warmem, mit gelber Farbe leicht löslich, und besitzt einen sehr bitteren Geschmack. Durch Umkrystallisiren aus den heiss gesättigten Lösungen kann es leicht von grosser Reinheit erhalten werden.

Durch Jod erleidet es eine ähnliche Umwandlung wie das äthersulfokohlensaure Kali, nämlich in Amyl-Dioxysulfocarbonat (s. d. S. 323) und Jodkalium.

Amyloxydsulfokohlensaures Ammoniumoxyd, $H_4NO.CS_2 + C_{10}H_{11}O.CS_2$, krystallisirt aus der Lösung in Alkohol oder Aether in langen farblosen Prismen, welche sich beim vorsichtigen Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern sublimiren. Es ist auch im Wasser löslich und scheidet sich aus einer kalt gesättigten Lösung beim Verdampfen im Vacuum in prismatischen Krystallen aus. Doch erleidet es, namentlich in verdünnter wässeriger Lösung, allmälig eine Zersetzung, die sich durch Aussonderung eines ölartigen Productes kund giebt. Versucht man, die wässerige Lösung im Wasserbade abzudampfen, so verflüchtigt sich das Salz zugleich mit den Wasserdämpfen. Im trocknen Zustande erleidet es an der Luft nach und nach eine Veränderung, und es bildet sich Ammoniumrhodanür neben einem gelben Oel von unbekannter Zusammensetzung. W. Johnson hat jenes Salz neben sulfocarbaminsaurem Amyloxyd (s. d. S. 324) durch Zersetzung des Amyldioxysulfocarbonats mit concentrirter wässeriger Ammoniaklösung erhalten.

Die Salze der schweren Metalle mit der Amyloxydsulfokohlensäure sind meist in Wasser unlöslich und lassen sich durch Fällung der Kali- oder Ammoniumoxydverbindung mit löslichen Metallsalzen darstellen.

Amyloxydsulfokohlensaures Bleioxyd, $PbO . CS_2 + C_{10}H_{11}O . CS_2$, fällt beim Vermischen alkoholischer Lösungen des Kalisalzes und von essigsaurem Bleioxyd als weisses, beim Kochen sich schwärzendes Pulver nieder, welches sich im Uebermaass von Alkohol löst. Beim freiwilligen Verdunsten desselben krystallisirt es in zarten glänzenden Blättchen aus.

Das Kupfersalz ist eine citrongelbe flockige Masse; das Quecksilberoxydsalz und Silbersalz sind weisse Niederschläge. Letzteres wird durch Licht wie durch gelindes Erwärmen leicht geschwärzt.

## Kohlensulfid-Amyloxyd.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O . CS_2$. — Es ist eine ölartige, bernsteingelbe Flüssigkeit von stark ätherartigem Geruch, und entsteht durch Zersetzung des Amyl-Dioxysulfocarbonats, wenn man letzteres bis zum Sieden (187° C.) erhitzt. Es destillirt unter Abscheidung von Schwefel und Entwickelung von Kohlenoxydgas über.

Eben so wenig sorgfältig, wie diese Aetherart, sind die Doppelverbindungen untersucht, welche das Kohlensulfid-Amyloxyd mit Kohlensulfid-Methyloxyd und Aethyloxyd eingeht.

Das Kohlensulfid - Amyloxyd - Methyloxyd, $C_2H_3O . CS_2 + C_{10}H_{11}O . CS_2$, und das Kohlensulfid-Amyloxyd-Aethyloxyd, $C_4H_5O . CS_2 + C_{10}H_{11}O . CS_2$, entstehen durch Destillation einer Mischung von amyloxyd-sulfokohlensaurem Kali und methyloxyd-schwefelsaurem oder äthyloxyd-schwefelsaurem Kali. Letzteres ist eine gelbe aromatisch riechende Flüssigkeit, welche sich mit concentrirter Ammoniaklösung zersetzt; unter den Zersetzungsproducten ist Amylsulfhydrat beobachtet. — Ersteres soll mit Ammoniak sich in sulfocarbaminsaures Amyloxyd und Methylsulfhydrat verwandeln.

## Amyldioxysulfocarbonat.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O . C_2(S_4O)$. — Von Desains 1847 entdeckt. — Von seinen Eigenschaften ist nicht mehr bekannt, als dass es ein in Wasser unlösliches gelbes, riechendes Oel darstellt, welches bei 187° C. ins Sieden geräth und sich dabei unter Bildung von Kohlensulfid-Amyloxyd zersetzt.

Seine Darstellung ist der des Aethyldioxysulfocarbonats ganz analog. Man versetzt amyloxydsulfokohlensaures Kali mit etwas Wasser und trägt dann unter beständigem Umrühren fein gepulvertes Jod ein. Hierbei entsteht Jodkalium und Amyldioxysulfocarbonat, welches auf der Jodkaliumlösung als gelbes Oel schwimmt.

$$\underbrace{KO . CS_2 + C_{10}H_{11}O . CS_2}_{\text{amyloxydsulfokohlensaures Kali}} + J = \underbrace{C_{10}H_{11}O . C_2(S_4O)}_{\text{Amyldioxysulfocarbonat}} + KJ.$$

(Wenn man das Jod ohne hinlänglichen Zusatz von Wasser sogleich zu dem Kalisalze hinzufügt, so erfolgt leicht eine so starke Erhitzung der Mischung, dass sich die neue Verbindung zersetzt.) Das Oel wird mit Wasser gewaschen und dann über Chlorcalcium getrocknet.

Durch Behandlung mit concentrirter wässeriger Ammoniakflüssigkeit erleidet es eine Zersetzung in sulfocarbaminsaures Amyloxyd (s. d.) und amyloxydsulfokohlensaures Ammoniumoxyd.

## Sulfocarbaminsaures Amyloxyd.

Xanthamylamid. — Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O \cdot \left\{\begin{matrix} CO, H_2N \\ CS_2 \end{matrix}\right.$. — Es ist ein klares, schwach gelb gefärbtes ölartiges Liquidum, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, flüchtig, aber nicht ohne Zersetzung destillirbar.

Nach W. Johnson bildet sich dieser Aether zugleich mit amyloxydsulfokohlensaurem Ammoniumoxyd und unter Abscheidung von Schwefel durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf Amyldioxysulfocarbonat nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{2[C_{10}H_{11}O \cdot C_2(S_4O)]}_{\text{Amyldioxysulfo-carbonat}} + 2H_3N = \underbrace{C_{10}H_{11}O \cdot \left\{\begin{matrix} CO, H_2N \\ CS_2 \end{matrix}\right.}_{\text{sulfocarbaminsaures Amyloxyd}}$$

$$+ \underbrace{H_4NO \cdot CS_2 + C_{10}H_{11}O \cdot CS_2}_{\text{amyloxydsulfokohlensaures Ammoniumoxyd}} + 2S.$$

Uebergiesst man 1 Vol. Amyldioxysulfocarbonat mit 3 Vol. einer concentrirten wässerigen Lösung von Ammoniak, und erwärmt gelinde, so fängt die Mischung nach einigen Minuten an sich zu trüben, Schwefel scheidet sich ab, und nach vier bis fünf Stunden hat sich das Ganze in eine teigige Masse verwandelt. Dieselbe wird mit Wasser verdünnt und auf ein angefeuchtetes Filter gebracht. Das mit hellgelber Farbe in Wasser gelöste amyloxydsulfokohlensaure Ammoniumoxyd fliesst ab, und auf dem Filter bleibt ein ölartiges Liquidum, welches, nachdem es mit Wasser sorgfältig ausgewaschen ist, aus sulfocarbaminsaurem Amyloxyd besteht, mit freiem Schwefel gemengt. Giesst man darauf dies vom anhängenden Wasser so viel als möglich befreite Gemenge auf ein trocknes Filter, so geht das sulfocarbaminsaure Amyloxyd hindurch und der Schwefel bleibt darauf zurück. Zur völligen Reinigung wird jenes im Vacuum über Schwefelsäure, und zuletzt durch einen Strom von trocknem Kohlensäuregas getrocknet, welches man unter gelindem Erhitzen hindurchleitet.

Wie schon erwähnt, erleidet das sulfocarbaminsaure Amyloxyd beim Erhitzen eine Zersetzung. Es geräth bei 184° C. ins Sieden, dabei geht Amylsulfhydrat über und Cyanursäure bleibt zurück:

$3\left(C_{10}H_{11}O \cdot \begin{cases} CO, H_2N \\ CS_2 \end{cases}\right) = 3\,(HS \cdot C_{10}H_{11}S) + 3\,HO \cdot C_6N_3O_3$. — An der Luft auf einem Platinblech erhitzt, giebt es reichlich weisse Dämpfe aus und brennt mit leuchtender gelber Flamme. — Beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser zerlegt es sich in Amyloxydhydrat und Kalium- (Baryum-) rhodanür:

$$C_{10}H_{11}O \cdot \begin{cases} CO, H_2N \\ CS_2 \end{cases} + KO.HO = C_{10}H_{11}O.HO + K.C_2NS_2 + 2\,HO.$$

Dabei wird zugleich etwas Ammoniak frei. — Schwefelsäure löst es in der Kälte auf und lässt es auf Zusatz von Wasser wieder fallen. Erwärmt man aber die Lösung, so entweicht schweflige Säure und es tritt Verkohlung ein. — Rauchende Salpetersäure wirkt sehr energisch ein, rothe Dämpfe entweichen in reichlicher Menge, und auf nachherigen Zusatz von Wasser trübt sich die Lösung durch Ausscheidung von Oeltropfen. — Chlorwasser greift es unmittelbar an, und bewirkt, unter Ausscheidung von Schwefel, die Bildung eines flüchtigen ölartigen Products. — Brom verwandelt sich damit in eine weisse feste Masse, welche mit Alkohol eine milchige Flüssigkeit giebt. Durch Zusatz von Wasser wird daraus ein farbloses Oel abgeschieden. — Jod löst sich in der Kälte darin zu einer rothen Flüssigkeit, dieselbe entfärbt sich rasch beim Erwärmen, und es entsteht ein in Alkohol lösliches farbloses Oel.

Eine wässerige Lösung von Platinchlorid erzeugt mit sulfocarbaminsaurem Amyloxyd einen copiösen gelben Niederschlag, welcher einen schwachen eigenthümlichen Geruch besitzt, in Alkohol leicht löslich ist, und sich daraus beim Verdunsten krystallinisch wieder abscheidet, wahrscheinlich eine Doppelverbindung beider. Wendet man statt der wässerigen eine alkoholische Platinlösung an, so bleibt die Verbindung von vorn herein gelöst, beim Verdunsten setzen sich rothe Krystalle ab.

Alkoholische Lösungen von essigsaurem Bleioxyd, Kupferchlorid und salpetersaurem Silberoxyd erzeugen ebenfalls keine Fällungen mit einer gleichen Lösung von sulfocarbaminsaurem Amyloxyd; aber Quecksilberchlorid bewirkt darin einen starken Niederschlag, aus einer Doppelverbindung von

sulfocarbaminsaurem Amyloxyd mit Quecksilberchlorid,

$C_{10}H_{11}O \cdot \begin{cases} CO, H_2N \\ CS_2 \end{cases} + 4\,HgCl$, bestehend. Man erhält dieselbe, wenn man eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid im Ueberschuss in die alkoholische Lösung von sulfocarbaminsaurem Amyloxyd einträgt, als weisse, aus kleinen federartigen Krystallen bestehende Masse. Der Niederschlag wird mit kaltem Alkohol gewaschen, worin es beinahe unlöslich ist, und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Dieses Doppelsalz ist in Wasser unlöslich, wird aber allmälig davon zersetzt, wobei der Geruch von Amyloxydhydrat zum Vorschein kommt. — Beim Kochen mit Kalilauge erhält man eine schwarze Masse und Amyloxydhydrat wird frei. — Auch concentrirte Ammoniaklösung

zersetzt es schon in der Kälte unter Ausscheidung von schwarzem Schwefelquecksilber. — Barytwasser macht daraus einen aromatisch riechenden, flüchtigen Körper frei und hinterlässt gleichfalls Schwefelquecksilber. — Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure bewirken eine völlige Zerstörung. — Chlorwasserstoffsäure, welche es in der Kälte unverändert lässt, zieht beim Kochen einen Theil des Quecksilberchlorids aus, und hinterlässt eine daran ärmere, weisse, weiche, feste Substanz, welche die Eigenschaft hat, an den Glaswänden fest zu adhäriren, beim Erhitzen zu einem weissen, halb durchsichtigen Oele schmilzt.

## Amylwasserstoff.

Zusammensetzung: $(C_{10}H_{11})H$. — Es ist ein klares, farbloses, leicht bewegliches Liquidum von angenehmem, dem des Chloroforms ähnlichem Geruch, in Wasser unlöslich, dagegen mit Alkohol und Aether mischbar. Aus der alkoholischen Lösung wird es durch Wasser wieder ausgeschieden. Es ist die leichteste, bis jetzt bekannte Flüssigkeit, da sein specif. Gewicht nur 0,6385 bei 14°C. beträgt. Bei — 24°C. wird es noch nicht fest, siedet bei 30°C. Sein Dampf ist leicht entzündlich, und verbrennt mit weisser, leuchtender Flamme. Das specif. Gewicht desselben beträgt 2,500 (Frankland):

| | |
|---|---|
| 1/2 Vol. Amyldampf . . . . . | 2,454 |
| 1/2 Vol. Wasserstoff . . . . . | 0,035 |
| 1 Vol. Amylwasserstoffdampf . . | 2,489. |

Es ist eine ausnehmend beständige Verbindung, auf welche die stärksten Agentien nur geringe oder gar keine Einwirkung üben. Selbst von rauchender Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Frankland, welcher den Amylwasserstoff zuerst darstellte, hat es sehr wahrscheinlich gemacht, dass die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Holztheer von Reichenbach erhaltene, flüchtige Flüssigkeit, welche derselbe Eupion genannt hat, als flüchtigsten Bestandtheil Amylwasserstoff enthalte, und dass es auch in dem gewöhnlichen Leuchtgase vorhanden sei.

Die Bildungsweise des Amylwasserstoffs ist der des Aethylwasserstoffs sehr ähnlich. Es entsteht, nach Frankland's Beobachtung, durch Zersetzung des Amyljodürs mittelst Zink bei Gegenwart von Wasser nach folgender Gleichung: $(C_{10}H_{11})J + 2Zn + HO = (C_{10}H_{11})H + ZnJ . ZnO$. — Bringt man Amyljodür mit dem gleichen Volumen Wasser und einer hinreichenden Menge fein granulirten Zinks in eine Glasröhre, wie sie S. 92 beschrieben ist, die sodann hermetisch verschlossen wird, und setzt letztere im Oelbade einer Temperatur von ohngefähr 142°C. aus, so erfolgt die in obiger Formel ausgesprochene Zersetzung mit grosser Schnelligkeit. Man lässt alsdann die Röhre erkalten, schneidet die Spitze ab,

und verbindet das offene Ende mit einer guten Kühlvorrichtung. Wird darauf die Röhre in ein auf 60° C. erwärmtes Wasserbad getaucht, so destillirt der leicht flüchtige Amylwasserstoff rasch farblos über. Nachdem das Destillat 24 Stunden lang über Stücken von Kalihydrat gestanden hat und nochmals aus einem Wasserbade von 35° C. rectificirt ist, erhält man die Verbindung vollkommen rein.

Wie schon S. 294 bemerkt, bildet sich der Amylwasserstoff aus Amyljodür und Zink auch ohne Gegenwart von Wasser durch partielle Zersetzung des Amylradicals, indem sich zwei Atome desselben in Amylwasserstoff und Amylen zerlegen: $2\,C_{10}H_{11} = (C_{10}H_{11})H + C_{10}H_{10}$. Beide, flüchtigere Körper als das Amyl, können durch Schütteln mit stark rauchender Schwefelsäure von einander getrennt werden, von welcher das Amylen absorbirt wird.

Auch das Amylzink, $(C_{11}H_{11})Zn$, welches durch Einwirkung von Zink auf Amyljodür bei 180° C. entsteht, giebt zur Bildung von Amylwasserstoff Veranlassung, indem es sich mit Wasser sogleich in dieses und Zinkoxyd zerlegt.

## Caproyl.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{13}$. — Radical der Caproylverbindungen, ist von Brazier und Gossleth 1850 entdeckt.

Es ist ein farbloses ölartiges Liquidum von angenehmem aromatischen Geruch, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether, siedet bei 202° C.

Dieser Kohlenwasserstoff ist in dem Radical der Oenanthylsäure, $(C_{12}H_{13})^\frown C_2$, als Paarling mit $C_2$ verbunden, enthalten und wird aus dieser durch Elektrolyse auf ähnliche Weise abgeschieden, wie das Butyl aus der Valeriansäure. Man bedient sich dazu am besten einer concentrirten Lösung des önanthylsauren Kalis und des S. 281 abgebildeten und beschriebenen Apparates. Das Caproyl scheidet sich während der Elektrolyse jenes Salzes auf der Oberfläche als eine ölige Schicht ab, enthält aber noch andere Substanzen, wie es scheint besonders önanthylsaures Caproyloxyd, beigemengt, von denen man es durch Kochen und schliesslich durch Destillation mit alkoholischer Kalilauge befreien kann. Das alkoholische Destillat wird mit Wasser versetzt, das darin unlösliche Oel wiederholt mit diesem gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und mehrmals rectificirt, bis man das Product von constantem Siedepunkt (202° C.) erhält.

Das Caproyl ist ein sehr beständiger Körper, und widersteht der Einwirkung der meisten Agentien. Es ist deshalb auch noch nicht gelungen, eine seiner Verbindungen direct daraus darzustellen. Schwefelsäure und selbst mässig concentrirte Salpetersäure lassen es unverändert. Durch eine wiederholte Destillation mit einer Mischung von beiden, wird

es theilweise oxydirt und in eine der fetten Säuren verwandelt, wie es scheint Capronsäure, $HO . (C_{10}H_{11})^{\frown}C_2, O_3$. — Chlor wirkt selbst im zerstreuten Lichte energisch darauf ein, und verwandelt es, während Chlorwasserstoffsäure in reichlicher Menge frei wird, in eine zähe Masse, welche sich beim Sieden unter Entbindung von Salzsäuredämpfen und Ausscheidung von Kohle zersetzt.

Von den Verbindungen des Caproyls ist bis jetzt nur der Caproylalkohol, das Caproyloxydhydrat, bekannt.

## Caproyloxydhydrat.

Zusammensetzung: $C_{12}H_{13}O . HO$. — Nach Faget ist dieser Alkohol in dem Theil des rohen durch Gährung der Weintrebern entstehenden Fuselöls enthalten, welcher zurückbleibt, nachdem das Amyloxydhydrat bei 132° C. abdestillirt ist. Ueber seine Reindarstellung hat derselbe übrigens Nichts weiter angegeben.

Es ist eine farblose, das Licht stark brechende ölartige Flüssigkeit von aromatischem Geruch, im Wasser unlöslich; siedet zwischen 148° und 151° C. Sein specif. Gewicht beträgt 0,833 bei 0° C., seine Dampfdichte 3,53 (Faget).

Erhitztes Kalihydrat verwandelt es bei hinreichend hoher Temperatur unter Wasserstoffgasentbindung in capronsaures Kali. Mit Schwefelsäure scheint es sich, den übrigen Alkoholen analog, zu einer der Aetherschwefelsäure correspondirenden Verbindung, Caproyloxydschwefelsäure, zu vereinigen.

## Capryl (Oenanthyl).

Durch Behandlung von Ricinusöl mit Kalihydrat erhielt Bouis neben Fettsäure einen flüchtigen Alkohol, den er selbst das eine Mal als Caprylalkohol, $C_{16}H_{17}O . HO$ (Capryloxydhydrat), und kurz darauf als Oenanthylalkohol, $C_{14}H_{15}O . HO$ (Oenanthyloxydhydrat), beschrieb. Später haben auch andere Chemiker, Moschnin und Wills, diesen Alkohol sowie mehrere daraus abgeleitete Verbindungen untersucht. Sie sind aber zu entgegengesetzten Resultaten gelangt. Ersterer glaubt den Alkohol für Capryloxydhydrat, Letzterer für Oenanthyloxydhydrat halten zu müssen.

Ausserdem hat vor Kurzem Railton durch eine exacte Bestimmung der Dampfdichte desselben zu zeigen gesucht, dass er Oenanthyloxydhydrat sei. Railton hat nämlich beobachtet, dass der in Rede stehende Alkohol eben so wie das Amyloxydhydrat während der Destillation Sauerstoff aufnimmt, und dabei zu einer Säure, die er für Oenanthylsäure, $HO . C_{14}H_{13}O_3$, hält, oxydirt wird. Bei der Dampfdichtebestimmung nach der Dumas'schen Methode, ohne besondere Vorsichtsmaass-

regeln, muss daher ein Theil jenes Alkoholdampfes in Säuredampf verwandelt, und in Folge dessen das specifische Gewicht desselben zu hoch gefunden werden. Die von Bouis beobachtete Dampfdichte 4,5, welche mit der für das Capryloxydhydrat berechneten genau übereinstimmt, und welche Zahl auch Raitlon erhielt, als er auf die gewöhnliche Weise verfuhr, ist nach Letzterem falsch. Wenn man aus dem Ballon, der zur Bestimmung der Dampfdichte dient, zuvor die Luft mit Wasserstoff austreibt und dadurch hernach die Dämpfe vor der Berührung mit dem Sauerstoff bewahrt, so giebt der Versuch, wie Railton gezeigt hat, nur 4,0 als specifisches Gewicht jenes Alkoholdampfes, welche Zahl in der That mit der für den Dampf des Oenanthylalkohols berechneten genau übereinstimmt.

Obwohl jene Beobachtung die letztere Ansicht sehr unterstützt, so sind auf der anderen Seite die meisten Resultate der von jenem Alkohol ausgeführten Analysen, namentlich die von Moschnin gefundenen, ziemlich gut übereinstimmenden Zahlen, vielmehr der Annahme günstig, dass derselbe Caprylalkohol sei. Wenn man in Erwägung zieht, dass bei der Verbrennung der organischen, namentlich der kohlenstoffreichen Verbindungen der Kohlenstoff fast immer etwas zu niedrig gefunden wird, und ferner dass der hier in Rede stehende Körper leicht etwas Säure (Caprylsäure) beigemengt enthalten konnte, da er durch Destillation in einem Luft enthaltenden Gefäss gereinigt war, so hat offenbar diejenige Formel mehr Anspruch auf Wahrscheinlichkeit, wonach sich der procentische Kohlenstoffgehalt höher berechnet, als er gefunden ist. Jedenfalls ist kein Grund abzusehen, weshalb der Kohlenstoffgehalt bei den Analysen grösser gefunden werden sollte, als derselbe eigentlich ist. Dieses Sachverhältniss würde aber vorhanden sein, wenn man die analytischen Resultate auf die Formel des Oenanthylalkohols berechnete. Die Formel des letzteren erfordert 72,4 Procent, die des Caprylalkohols dagegen 73,84 Procent Kohlenstoff. Die meisten Kohlenstoffbestimmungen haben Zahlen ergeben, die in der Mitte zwischen beiden liegen, also viel mehr Grund, sie auf die Zusammensetzung des Caprylalkohols und nicht auf die des Oenanthylalkohols zu beziehen.

Die Siedetemperatur jener Verbindung ist, nach Moschnin und Wills, 178° C., und liegt demnach zwischen den nach dem Kopp'schen Gesetz der Siedepunkte homologer Körper berechneten Temperaturgraden, nämlich 170° C. für Oenanthylalkohol und 189° C. für Caprylalkohol.

Obige Thatsachen machen es einigermaassen wahrscheinlich, dass sich bei der Einwirkung von Kali auf Ricinusöl ein Gemenge von Oenanthylalkohol und Caprylalkohol erzeugt, je nach den Umständen vielleicht bald mehr von dem einen, bald mehr von dem anderen, und dass demnach die genannten Chemiker ebenfalls eine gemengte Substanz in Händen gehabt haben. So lange diese Frage noch unentschieden ist, halte ich es für gleichwerthig, ob jener Alkohol und die daraus abgelei-

teten Verbindungen hier als Verbindungen des Oenanthyl- oder Caprylradicals beschrieben werden. Ich habe mich für Letzteres entschieden, da die Ansicht der meisten Chemiker, welche sich mit diesem Gegenstand beschäftigt haben, dahin geht, dass jener Alkohol Caprylalkohol sei.

## Capryl.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{17}$. — Von diesem Radical ist bis jetzt Nichts weiter bekannt, als dass es die angegebene Zusammmensetzung hat, und durch Behandlung von Caprylchlorür mit Natrium in der Kälte entsteht. Gestattet man der Flüssigkeit, sich dabei zu erhitzen, so erhält man statt des Capryls das Caprylen, $C_{16}H_{16}$ (wahrscheinlich neben Caprylwasserstoff).

## Capryloxydhydrat.

Caprylalkohol. — Zusammensetzung: $C_{16}H_{17}O . HO$. — Es ist ein klares, farbloses, ölartiges Liquidum von angenehmem aromatischen Geruch, unlöslich in Wasser, mit Alkohol, Holzgeist und Aether mischbar. Es siedet bei 178° bis 180° C., und lässt sich unverändert destilliren; brennt mit weisser leuchtender Flamme. Sein specif. Gewicht ist 0,823 bei 17° C. (nach Wills nur 0,792), seine Dampfdichte ist von den meisten Beobachtern gleich 4,5 gefunden. Nach Railton dagegen, welcher bei der Dampfdichtebestimmung des Caprylalkohols, wie oben (S. 329) angegeben, durch Füllung des dazu dienenden Ballons mit Wasserstoff die Oxydation seines Dampfes vermied, beträgt dieselbe nur 4,0. Die erstere Zahl stimmt übrigens am besten mit dem berechneten specifischen Gewichte des Caprylalkohols überein:

| | |
|---|---|
| 16 Vol. Kohlendampf . . . | 13,312 |
| 36 Vol. Wasserstoff . . . . | 2,487 |
| 2 Vol. Sauerstoff . . . . | 2,218 |
| 1 Vol. Capryloxydhydrat . | $\frac{18{,}017}{4} = 4{,}504.$ |

Das Capryloxydhydrat entsteht durch Destillation des beim Verseifen von Ricinusöl durch Kalilauge sich bildenden ricinusölsauren Kali mit festem Kalihydrat; es geht dabei in die Vorlage über, während Wasserstoffgas entweicht, und fettsaures Kali zurückbleibt:

$$\underbrace{KO . C_{36}H_{33}O_5}_{\text{ricinusöls. Kali}} + 2(KO . HO) = \underbrace{C_{16}H_{17}O . HO}_{\text{Capryloxydhydrat}}$$
$$+ \underbrace{2 KO . C_{20}H_{16}O_6}_{\text{fettsaures Kali}} + 2 H.$$

Nach Wills verseift man reines Ricinusöl mit Kalilauge, scheidet die Seife, ricinusölsaures Kali, durch Zusatz von Kochsalz aus, und

schmilzt die abgenommene harte Masse mit ohngefähr $^1/_3$ ihres Gewichtes festen Kalihydrats, bis der Geruch nach Capryloxydhydrat deutlich hervortritt. Dieses vorläufige Erhitzen hat zum Zweck, das überschüssige Wasser auszutreiben. Die geschmolzene Masse wird dann, etwa fünf bis sechs Pfund auf einmal, in einer kupfernen Retorte weiter erhitzt. Zuerst geht etwa $^1/_2$ Pfund einer trüben wässerigen Flüssigkeit über, welche nach Capryloxydhydrat riecht, darauf ohngefähr 9 bis 10 Unzen dieses rohen Alkohols. Es ist Sorge zu tragen, dass nicht durch zu starkes Erhitzen gegen Ende der Operation empyreumatische Stoffe, durch Zersetzung des fettsauren Kalis, mit übergehen. — Das rohe ölartige Product wird mit eingesenktem Thermometer für sich wiederum der fractionirten Destillation unterworfen, und dies mit den gegen 178° C. siedenden Portionen noch einige Male wiederholt, bis man die Verbindung von constantem Siedepunkt (178° C.) erhält. Die Ausbeute beträgt etwa $^1/_5$ vom Gewichte des angewandten Ricinusöls.

Das Capryloxydhydrat löst, wie der gewöhnliche Alkohol, eine Menge verschiedener Stoffe auf, so das Jod, Phosphor, Schwefel, Fette, Harze, u. a. m. Mit Chlorcalcium, welches ebenfalls darin löslich ist, bildet es eine in schönen durchsichtigen Krystallen anschiessende Verbindung, welche aber durch Wasser und beim Erwärmen wieder in ihre näheren Bestandtheile zerlegt wird. Sie ist in heissem Caprylalkohol weniger löslich, als in kaltem.

Aetzkalk zersetzt das Capryloxydhydrat in der Hitze unter Entwickelung von Wasserstoff und gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Natron-Kalk wirkt bei 250° C. noch nicht darauf ein; erst in höherer Temperatur wird Wasserstoff frei, und eine flüchtige Säure, wahrscheinlich Caprylsäure, bleibt mit dem Kali zurück. — Bei Einwirkung von geschmolzenem Chlorzink bilden sich mehrere isomere Kohlenwasserstoffe von verschiedener Dampfdichte, darunter besonders das bei 125° C. siedende Caprylen: $C_{16}H_{16}$. — Dieselbe Verbindung entsteht beim Erhitzen eines Gemenges von Caprylalkohol und Schwefelsäure. Beide, in der Kälte gemischt, verbinden sich zu einer dunkel gefärbten Flüssigkeit, welche neben freier Schwefelsäure die der Aetherschwefelsäure correspondirende Capryloxydschwefelsäure enthält. — Die Veränderungen, welche das Capryloxydhydrat durch Salpetersäure erleidet, sind je nach dem Concentrationsgrad der Säure verschieden. Verdünnte Säure verwandelt es vollständig in eine flüchtige flüssige Säure; concentrirtere Säure erzeugt damit ein Gemenge anderer theils flüchtiger, theils nicht flüchtiger Säuren, Buttersäure, Pimelinsäure, Lipinsäure und Bernsteinsäure.

Kalium und Natrium lösen sich in dem Caprylalkohol unter Wasserstoffentwickelung auf, wobei Capryloxyd-Kali (oder Natron) entsteht.

## Capryloxyd

ist im freien Zustande noch nicht dargestellt, dagegen sind die Verbindungen desselben mit Methyloxyd, Aethyloxyd und Amyloxyd bekannt.

Capryloxyd-Methyloxyd, $C_2H_3O . C_{16}H_{17}O$, ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, siedet bei 161° C. Sein specif. Gewicht beträgt 0,83 bei 16,5° C.; seine Dampfdichte ist gleich 4,2 gefunden.

Diese Aetherart entsteht durch Einwirkung von Methyljodür auf Capryloxyd-Natron: $NaO . C_{16}H_{17}O + C_2H_3J = NaJ + C_2H_3O . C_{16}H_{17}O$. Man verfährt, nach Wills, am besten auf die Weise, dass man von Natrium, Capryloxydhydrat und Methyljodür die ihren Aequivalenten entsprechenden Gewichtsmengen abwägt, dann das Natrium in dem Alkohol löst, und darauf das Methyljodür hinzufügt. Wenn die Einwirkung durch gelindes Erwärmen beendet ist, wird das Flüchtige von dem gebildeten Jodnatrium abdestillirt, und das Destillat wiederholt rectificirt, bis man es von ziemlich constantem Siedepunkt (161° bis 162° C.) erhält. Das bei dieser Temperatur Uebergegangene kann durch Zusatz von einem kleinen Stückchen Natrium vor nochmaliger Destillation, von der geringen Menge noch beigemengten Caprylalkohols völlig befreit werden.

Capryloxyd-Aethyloxyd, $C_4H_5O . C_{16}H_{17}O$, auf dieselbe Weise wie die vorige Verbindung mittelst Jodäthyl erhalten, ist ein farbloses, leicht flüssiges Liquidum, von dem charakteristischen Geruch aller flüchtigen Caprylverbindungen, unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol. Es hat 0,791 specif. Gewicht bei 16° C., siedet bei 177° C. und brennt mit weisser leuchtender Flamme. Seine Dampfdichte ist gleich 5,095 gefunden (Wills).

Capryloxyd-Amyloxyd, $C_{10}H_{11}O . C_{16}H_{17}O$. — Seine Darstellungsweise ist der der zuvor beschriebenen Methylverbindung entsprechend. Während der Rectification des noch Caprylalkohol enthaltenden Rohproducts, sammelt man das bei 220° und 221° C. Uebergehende gesondert auf, bei welcher Temperatur der Siedepunkt eine Zeit lang stationär bleibt.

Das bei dieser Temperatur siedende Capryloxyd-Amyloxyd ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Geruch und brennendem Geschmack, unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar, brennt mit stark leuchtender Flamme. Es hat 0,608 specif. Gewicht bei 20° C. Seine Dampfdichte beträgt 6,57 (Wills).

## Capryloxydschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO . SO_3 + C_{16}H_{17}O . SO_3$. Sie bildet sich durch Vermischen von 2 Thln. Capryloxydhydrat mit 1 Thl. englischer

Schwefelsäure, was langsam und unter Abkühlung geschehen muss, um die Entbindung von schwefliger Säure zu vermeiden. Lässt man die anfangs homogene, dunkel gefärbte, saure Mischung sechs bis sieben Tage an einem mässig warmen Orte stehen, so bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere die überschüssige Schwefelsäure enthält, die obere braun gefärbte aber grösstentheils aus Capryloxydschwefelsäure besteht (Moschnin). — Um letztere rein zu erhalten, fällt man am besten ihr Bleisalz mit Schwefelwasserstoff. Sie bleibt nach dem Verdunsten der von Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit, im Vacuum über Schwefelsäure, als ein farbloses, syrupartiges, stark saures Liquidum zurück, welches im Wasser und Alkohol sehr löslich ist, sich beim Erhitzen leicht schwärzt, und dann Capryloxydhydrat ausgiebt, Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung löst. — Ihre Salze sind sämmtlich in Wasser löslich.

Capryloxydschwefelsaures Kali, $KO\,SO_3 + C_{16}H_{17}O\,.\,SO_3 + HO$, wird durch Neutralisation der verdünnten freien Säure mit kohlensaurem Kali, oder einfacher durch Zersetzung des Barytsalzes mit schwefelsaurem Kali erhalten. Aus der von schwefelsaurem Baryt abfiltrirten Lösung scheidet es sich als weisses, perlmutterglänzendes Salz aus. Dasselbe ist luftbeständig, in Alkohol löslich, fängt beim Erhitzen an zu schmelzen, und verbrennt dann, ohne zu verkohlen, mit leuchtender Flamme.

Capryloxydschwefelsaurer Baryt, $BaO\,.\,SO_3 + C_{16}H_{17}O\,.\,SO_3 + 2\,HO$. Wird die rohe, zuvor mit Wasser verdünnte Capryloxydschwefelsäure, wie man sie durch Mischen von Schwefelsäure mit Caprylalkohol erhält, durch kohlensauren Baryt neutralisirt und die abfiltrirte Salzlösung im Wasserbade langsam eingedampft, so krystallisirt das Barytsalz, besonders schön beim Erkalten der heissen gesättigten Lösung auf $+ 5^0$ C., in biegsamen Nadeln aus. Beim Verdampfen derselben über Schwefelsäure bleibt es als warzenförmige Masse zurück. Die Krystalle werden nach dem Trocknen zwischen Fliesspapier perlmutterglänzend, und enthalten dann noch 2 Atome Krystallwasser. Sie sind in Wasser wie in Alkohol sehr leicht löslich, und besitzen einen bitteren, hintennach süsslichen Geschmack. Weder in Lösung noch in fester Form verträgt das Salz eine Temperatur von $100^0$ C. Auch durch längeres Stehen im Vacuum erfolgt Zersetzung; die Krystalle werden dabei roth, und entwickeln einen starken, zum Husten reizenden Geruch.

Das Kalksalz ist dem vorigen sehr ähnlich; es krystallisirt in weissen, bitter schmeckenden Tafeln, die sich fettig anfühlen.

Das neutrale Bleisalz, welches durch Neutralisation der rohen Säure mit kohlensaurem Bleioxyd entsteht, ist leicht krystallisirbar, und reagirt sauer. — Ein basisches Salz, wahrscheinlich mit 2 Atomen Bleioxyd, wird durch Digeriren der wässerigen Auflösung der vorigen Verbindung mit Bleioxyd erhalten. Die farblose, alkalisch reagirende Lösung hinterlässt das Salz nach dem Verdampfen als eine durchsichtige

Masse. Sie zieht aus der Luft Kohlensäure an, überzieht sich in Folge dessen mit einer Haut von kohlensaurem Bleioxyd, und geht dabei allmälig in sauer reagirendes, neutrales capryloxydschwefelsaures Bleioxyd über.

## Caprylchlorür.

Zusammensetzung: $(C_{16}H_{17})Cl$. — Es ist ein angenehm, wie Orangen riechendes Liquidum, mit Wasser nicht mischbar, und auch in Alkohol nur wenig löslich, siedet constant bei 175° C. und brennt mit russender, grün gesäumter Flamme. Seine Lösung fällt Silbersalze nicht. — Bouis erhielt diese Verbindung unmittelbar durch Behandlung von Capryloxydhydrat mit Chlorwasserstoffsäure.

## Caprylbromür.

Diese Aetherart ist von Moschnin durch Behandlung einer Auflösung von 5 Thln. Brom in 8 Thln. Caprylalkohol mit Phosphor bis zur Entfärbung der roth gefärbten Flüssigkeit erhalten. Bei darauf folgender Destillation geht ein ölartiges, sauer reagirendes Liquidum von starkem narkotischen Geruch über, woraus auf Zusatz von Wasser die Bromverbindung sich abscheidet, die zur weiteren Reinigung zuerst mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, dann mit destillirtem Wasser gewaschen und zuletzt über Chlorcalcium getrocknet wird.

Das so bereitete Caprylbromür ist schwerer als Wasser und darin unlöslich; durch Kochen mit Kalilauge zerfällt es in Bromkalium und Capryloxydhydrat. Wenn man versucht, es für sich zu destilliren, so erhält man ein gelbliches Destillat von ganz anderen Eigenschaften, welches die Augen stark zu Thränen reizt, auf Wasser schwimmt, und weniger Brom enthält, als die Formel des Caprylbromürs verlangt.

In der Retorte bleibt ein kohliger Rückstand. Aus diesem Grunde lässt sich die Siedetemperatur der Verbindung nicht bestimmen. Auch hat Moschnin dieselbe in reinem Zustande nicht analysirt.

## Capryljodür.

Es ist von Wills auf ähnliche Weise wie das Bromür erhalten, nämlich durch Behandlung von Jod, in Caprylalkohol gelöst, mit Phosphor so lange, bis sich fester Jodphosphor abscheidet. Es bildet sich dabei eine dunkle Flüssigkeit, welche mit Wasser gewaschen und über Kalk und Quecksilber abdestillirt wird. Was bei nachheriger Rectification gegen 191° und 192° C. übergeht, wird gesondert aufgefangen. Dieses, das Capryljodür, erscheint so lange es heiss ist, farblos, beim Erkalten wird es dunkel.

## C e t y l.

Mit diesem Namen hat man das noch nicht isolirte Radical des bei der Verseifung des Wallraths mit einem Alkali freiwerdenden Alkohols, des sogenannten Aethals (Cetyloxydhydrat), belegt, von dem auch noch mehrere andere Verbindungen bekannt sind, welche sämmtlich, ungeachtet ihres viel höheren Atomgewichtes, eine nicht zu verkennende Aehnlichkeit mit den Verbindungen des Aethyls darbieten.

Die Zusammensetzung des Cetyls entspricht der Formel $C_{32}H_{33}$. Auffallender Weise ist von den sieben Gliedern, welche in der mit dem Methyl beginnenden Reihe der homologen Aetherradicale zwischen dem Capryl und Cetyl liegen: $C_{18}H_{19}$, $C_{20}H_{21}$, $C_{22}H_{23}$, $C_{24}H_{25}$, $C_{26}H_{27}$, $C_{28}H_{29}$, $C_{30}H_{31}$, noch keins, weder für sich, noch in irgend einer Verbindung dargestellt. Ihre Entdeckung lässt sich aber mit grosser Wahrscheinlichkeit als in nicht weiter Ferne liegend voraussagen.

### Cetyloxydhydrat.

Syn. Aethal. — Es ist schon im Jahre 1823 von Chevreul entdeckt, der es durch Verseifung des Wallraths erhielt.

Zusammensetzung: $(C_{32}H_{33})O.HO$. — In der Kopfhöhle des Wallfisches findet sich eine beträchtliche Quantität eines flüssigen Fettes angehäuft, aus dem nach dem Tode des Thieres beim Erkalten ein festes Fett auskrystallisirt, welches unter dem Namen Wallrath in den Handel kommt. Um letzteren von den fremden Beimengungen zu befreien, muss er ausgepresst und mit verdünnter wässeriger Kalilauge erwärmt werden, von welcher er selbst nur wenig angegriffen wird. Die nach dem Erkalten obenauf schwimmende feste Fettschicht wird durch Schmelzen in siedendem Wasser ausgewaschen, darauf erkalten lassen, und schliesslich aus starkem kochenden Alkohol oder Aether umkrystallisirt. Der Wallrath scheidet sich hierbei in zarten, weissen, perlmutterglänzenden Blättchen ab, welche bei 49°C. schmelzen; im geschmolzenen Zustande bildet er eine spröde, talkartig anzufühlende Masse von blättrig krystallinischem Bruche.

Der so gereinigte, von den hartnäckig adhärirenden flüssigen Fetten befreite Wallrath, das Cetin, besteht der Hauptsache nach aus palmitinsaurem Cetyloxyd, $C_{32}H_{33}O . C_{32}H_{31}O_3$, einer zusammengesetzten Aetherart, welche durch Kochen mit Kalilauge, ähnlich wie die analogen Aethyloxydverbindungen, in palmitinsaures Kali und Cetyloxydhydrat zerlegt wird.

Da wässerige Kalilauge den Wallrath unvollständig zersetzt, so bedient man sich dazu besser der alkoholischen Lösung. Nach Heintz werden 10 Thle. gereinigten Wallraths in 30 Thle. heissen Alkohols ein-

getragen, und diese Mischung mit $4^1/_2$ Thln., zuvor ebenfalls in Alkohol gelösten Kalihydrats längere Zeit gekocht. Die heisse Lösung, welche zuletzt palmitinsaures Kali und Cetyloxydhydrat enthält, wird mit einer hinreichenden Menge Chlorbarium versetzt, um ersteres Salz in unlöslichen palmitinsauren Baryt zu verwandeln, und die Flüssigkeit sodann noch heiss durch einen Spitzbeutel filtrirt, auf welchem der grösste Theil des letzteren zurückbleibt, während das Cetyloxydhydrat in alkoholischer Lösung abfliesst. Die auf dem Filter gesammelte Masse wird noch warm ausgepresst, dann noch zweimal mit Alkohol behandelt und jedesmal wieder stark gepresst. Von der ganzen Menge der alkoholischen Lösungen, welche immer noch etwas palmitinsauren Baryt enthalten, destillirt man den Alkohol ab und zieht den Rückstand mehrfach mit Aether aus, bis dieser nichts mehr davon aufnimmt. Beim Abdestilliren des Aethers bleibt dann das rohe Cetyloxydhydrat zurück, welches man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether rein erhält.

Das Cetyloxydhydrat ist eine weisse, feste, krystallinische Masse, geruch- und geschmacklos, schmilzt bei 49° C. und erstarrt beim langsamen Erkalten in glänzenden Blättern. Es ist im Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, und krystallisirt aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung in kleinen Blättchen. Beim vorsichtigen Erhitzen lässt es sich unverändert überdestilliren und verflüchtigt sich selbst beim Kochen mit Wasser in geringer Menge. Entzündet brennt es wie Wachs mit stark leuchtender Flamme.

Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet es sich wie die übrigen Alkohole unter Bildung von Cetyloxydschwefelsäure. — Wasserfreie Phosphorsäure entzieht ihnen beim Erhitzen die Elemente von 2 Atomen Wasser und verwandelt es in Ceten, $C_{32}H_{32}$. — Phosphorsuperchlorid zerlegt sich damit in Cetylchlorür (s. d.) und Phosphoroxychlorid. — Eben so erhält man Cetyljodür und Cetylbromür, wenn man Phosphor in geschmolzenem Cetyloxydhydrat auflöst, und dann Jod oder Brom hinzufügt. — Beim Erhitzen mit nicht zu concentrirter Lösung von Chromsäure erfolgt Oxydation und Bildung von Cetylaldehyd, $HO . (C_{30}H_{31})^\frown C_2, O$. — Kalium und Natrium entbinden daraus beim Erwärmen Wasserstoff und es entsteht Cetyloxyd-Kali (-Natron). — Wässerige und alkoholische Kalilauge lassen das Cetyloxydhydrat auch beim Kochen unverändert. Schmilzt man es aber mit Kali-Kalk und erhitzt das Gemenge auf höchstens 275° C., so verwandelt es sich unter Wasserstoffentwickelung in palmitinsaures Kali:

$$\underbrace{C_{32}H_{33}O . HO}_{\text{Cetyloxydhydrat}} + KO.HO = \underbrace{KO . (C_{30}H_{31})^\frown C_2, O_3}_{\text{palmitinsaures Kali}} + 4H.$$

Heintz hat beobachtet, dass sich hierbei zugleich auch eine kleine Quantität stearinsaures Kali erzeugt, und vermuthet deshalb, dass das auf obige Weise aus dem Cetin dargestellte Cetyloxydhydrat noch einen anderen Alkohol, das Stethal, $C_{36}H_{37}O . HO$, beigemengt enthalte. Der-

selbe fand gleichfalls, dass wenn man die beim Umkrystallisiren des rohen Aethals aus Alkohol gelöst bleibenden, leichter löslichen Portionen, nachdem sie von Alkohol befreit sind, einer ähnlichen Behandlung mit Kali-Kalk unterwirft; dabei noch zwei andere Säuren, nämlich die Myristinsäure, $HO.(C_{26}H_{27})^\frown C_2, O_3$, und Laurostearinsäure, $HO.(C_{22}H_{23})^\frown C_2, O_3$, entstehen, und zieht daraus den nicht ungegründeten Schluss, dass dieselben ihre Entstehung zwei anderen Alkoholen verdanken, nämlich dem Methalyloxydhydrat, $C_{28}H_{29}O.HO$, und dem Lethalyloxydhydrat, $C_{24}H_{25}O.HO$, welche demnach ebenfalls in dem rohen Aethal enthalten sein müssten. Doch ist es ihm eben so wenig gelungen, diese wie das Stethal daraus darzustellen, da ihre Quantität nur gering und die Scheidung zu schwierig ist.

## Cetyloxyd.

Zusammensetzung: $(C_{32}H_{33})O$. — Von Fridau 1852 entdeckt. — Das Cetyloxyd ist eine weisse feste Substanz, welche bei 55° C. schmilzt, bei 52° C. wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich, und krystallisirt aus diesen Lösungen in prachtvoll glänzenden weissen Blättchen. Weit über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt, erleidet es bei 180° C. eine partielle Zersetzung, indem es sich bräunt, einen fettartigen Geruch annimmt, und eine kleine Menge eines bräunlichen Destillats giebt. Bei ohngefähr 300° C. destillirt es grösstentheils unverändert über. Das Cetyloxyd ist äusserst beständig. Kochende Salpetersäure und Salzsäure lassen es unverändert. Nur von concentrirter Schwefelsäure wird es zerstört.

Seine Darstellung gelingt durch Behandlung von Cetyloxyd-Natron mit Cetyljodür bei 110° C. Es scheidet sich dabei, wenn Cetyljodür in genügender Menge angewandt wird, alles Natron als Jodnatrium aus. Es lässt sich dann von letzterem durch Auflösen in Aether und Auskochen mit Wasser trennen, und durch Umkrystallisiren aus Aether noch von einem in geringer Menge beigemengten schwerlöslichen Zersetzungsproducte befreien.

Das Cetyloxyd-Natron (Aethalnatrium), $NaO.C_{32}H_{33}O$, entsteht, wie schon oben bemerkt, durch Einwirkung von Natrium auf Cetyloxydhydrat bei 110° C., unter lebhafter Wasserstoffentwickelung. Hat man so lange Natrium eingetragen, als dadurch noch eine Gasentwickelung erfolgt, so erhält man das Cetyloxyd-Natron in Form eines festen, gelblich grauen Körpers, welcher bei 100° C. zu schmelzen beginnt, aber erst bei 110° C. klar geschmolzen ist. Es wird durch kochendes Wasser nicht verändert; Salzsäure scheidet Cetyloxydhydrat daraus ab. — Kalium verhält sich ganz ähnlich gegen Cetyloxydhydrat, wie das Natrium.

## Cetyloxydschwefelsäure.

Diese Säure, $HO.SO_3 + C_{32}H_{33}O.SO_3$, ist bis jetzt nicht als solche, sondern nur in ihrem Kalisalze bekannt. Sie entsteht, wenn man Cetyloxydhydrat mit einer äquivalenten Menge gewöhnlicher Schwefelsäure im Wasserbade unter öfterem Umrühren erhitzt. Wird das Product in Alkohol gelöst, und darauf mit einer alkoholischen Lösung von Kalihydrat neutralisirt, so scheidet sich schwefelsaures Kali ab, und in der abfiltrirten Flüssigkeit bleibt cetyloxydschwefelsaures Kali nebst unverändertem Cetyloxydhydrat gelöst. Aus dem diese beiden Verbindungen enthaltenden Rückstande, welcher nach dem Verdampfen des Alkohols zurückbleibt, zieht Aether das Cetyloxydhydrat aus und hinterlässt das

cetyloxydschwefelsaure Kali, $KO.SO_3 + C_{32}H_{33}O.SO_3$, welches durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird; es krystallisirt daraus in weissen perlmutterglänzenden Blättchen.

## Cetyloxydsulfokohlensäure.

Auch diese Säure ist nur in Verbindung mit Kali bekannt.

Das cetyloxydsulfokohlensaure Kali, $KO.CS_2 + C_{32}H_{33}O.CS_2$, ist von de la Provostaye und Desains auf ähnliche Weise erhalten, wie die entsprechende Aethylverbindung dargestellt wird. Man löst Cetyloxydhydrat bis zur Sättigung in Schwefelkohlenstoff auf und mischt die klare Lösung in einer verschliessbaren Flasche mit fein gepulvertem trocknen Kalihydrat. Es beginnt sogleich eine Reaction und nach einigen Stunden ist das Ganze zu einer aufgequollenen, gelblichen weichen Masse erstarrt. Man übergiesst dieselbe alsdann mit dem vierfachen Volumen absoluten Alkohols und erwärmt damit, jedoch nicht bis zum Sieden. Aus der sich bildenden Lösung scheidet sich nach und nach in der Wärme ein Wenig einer rothbraunen Flüssigkeit ab; und wenn man alsdann die klare, darüber stehende gelbe Lösung warm abgiesst, so krystallisirt daraus beim Erkalten das cetyloxydschwefelsaure Kali aus. Durch Waschen mit kaltem Alkohol von 0,837 specif. Gewicht und Aether und Umkrystallisiren aus möglichst wenig heissem absoluten Alkohol wird es vollends gereinigt, worauf man es über Schwefelsäure trocknet.

Das Salz stellt im lufttrocknen Zustande ein sehr feines, lockeres, weisses, krystallinisches Pulver dar, welches fettig anzufühlen ist und von Wasser anfangs nicht benetzt wird. Allmälig aber nimmt es dasselbe, auch schon beim Stehen an der Luft, auf, und zersetzt sich damit. Es löst sich in absolutem Alkohol und in Aether nur in der Wärme. — Beim Erhitzen wird es zersetzt unter Entwickelung eines starken Knoblauchgeruchs, wobei gleichzeitig Kohlensulfid und Cetyloxydhydrat frei werden.

Eine schwarze Masse, die Schwefelkalium, Kali und Cetyloxydhydrat enthält, bleibt zurück.

Beim Uebergiessen mit Salzsäure verwandelt es sich zuerst in eine röthliche, elastische Masse, aus der an der Luft Schwefelkohlenstoff abdunstet; allmälig zerfällt dieselbe ganz in Chlorkalium, Schwefelkohlenstoff und Cetyloxydhydrat. — Jod scheint auf das cetyloxydsulfokohlensaure Kali eine ähnliche Wirkung auszuüben, wie auf das äthersulfokohlensaure Salz (s. S. 219). Wird nämlich jenes Salz mit einer alkoholischen Jodlösung versetzt, so verschwindet, nach Desains, die Farbe des letzteren, ohne dass Gasentwickelung erfolgt. Wahrscheinlich entsteht dabei Jodkalium und Cetyldioxysulfocarbonat: $C_{32}H_{33}O \cdot C_2 (S_4 O)$.

Die alkoholische Lösung von cetyloxydsulfokohlensaurem Kali erzeugt mit essigsaurem Bleioxyd einen voluminösen weissen Niederschlag, der schon nach einigen Stunden anfängt sich zu schwärzen, mit Quecksilberchlorid eine weisse, beim Waschen gelb werdende Fällung, mit salpetersaurem Silberoxyd eine canariengelbe Verbindung, die selbst im Dunkeln rasch braun und hernach schwarz wird.

Eine Lösung von Cetyloxydhydrat in Schwefelkohlenstoff gelöst, giebt, mit wasserfreiem Baryt versetzt, eine gelatinöse Verbindung, cetyloxydsulfokohlensauren Baryt; doch geht die Einwirkung ziemlich langsam von Statten.

## Cetylchlorür.

Zusammensetzung: $(C_{32}H_{33})Cl$. — Von Dumas und Peligot dargestellt.

Das Cetylchlorür ist ein in Wasser unlösliches, mit Alkohol und Aether leicht mischbares Liquidum, leichter als Wasser, welches weder von kochender Kalilauge, noch von wässerigen Säuren verändert wird. Selbst concentrirte Salpetersäure wirkt kaum darauf ein.

Es entsteht, wenn man gleiche Volumtheile Cetyloxydhydrat und Phosphorsuperchlorid in einer Retorte mengt. Es erfolgt dann sogleich starke Erhitzung, in Folge deren die Masse schmilzt und eine reichliche Menge von Salzsäuredämpfen ausgiebt. Beim weiteren Erwärmen destillirt zuerst Phosphoroxychlorid und hernach Cetylchlorür über, als ein ölartiges Liquidum, welches sich durch Behandlung zuerst mit kaltem, zuletzt mit siedendem Wasser vom beigemengten Phosphoroxychlorid, wenngleich nur schwierig, befreien lässt. Da dem Product leicht noch etwas unverändertes Cetyloxydhydrat beigemengt sein kann, so ist es zweckmässig, dasselbe einer zweiten gleichen Behandlung mit Phosphorsuperchlorid zu unterwerfen. Nachdem das Destillat abermals mit Wasser gereinigt ist, wird es über etwas kaustische Kalkerde destillirt, welche das Wasser und die Salzsäure zurückhält.

## Cetylbromür.

Zusammensetzung: $(C_{32}H_{33})Br$. — Es ist ein fester weisser Körper, der schon bei 15° C. schmilzt, sich leicht in Aether und kochendem Alkohol, weniger leicht in kaltem löst, in Wasser unlöslich ist und darin untersinkt, sich nicht ohne Zersetzung destilliren lässt, vielmehr sich dabei bräunt und Bromwasserstoffsäure ausgiebt.

Man erhält dasselbe, nach Fridau, wenn man im Wasserbade zerschmolzenem Cetyloxydhydrat zuerst Phosphor und dann Brom zusetzt, bis Bromdämpfe entweichen und Bromphosphorverbindungen sich abscheiden. Die Masse wird darauf mit Wasser ausgekocht, wobei sie anfangs eine teigartige Consistenz annimmt, und so lange damit ausgewaschen, bis sie nicht mehr sauer reagirt. Man löst darauf in kochendem Alkohol, woraus das Cetylbromür sich beim Erkalten rein ausscheidet.

## Cetyljodür.

Zusammensetzung: $(C_{32}H_{33})J$. — Es ist ein weisser fester Körper, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und kochendem Alkohol, weniger in kaltem, und scheidet sich aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung beim Erkalten in verworrenen blätterigen Krystallen aus; schmilzt bei 22° C. und erstarrt dann wieder zu einer fettigen krystallinischen Masse. Es lässt sich eben so wenig wie die Bromverbindung unverändert destilliren. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit leuchtender Flamme unter Ausgabe von Joddämpfen.

Seine Darstellung ist der der vorigen Verbindung entsprechend. Man trägt in geschmolzenes Cetyloxydhydrat zuerst Phosphor ein, der sich zum Theil darin auflöst, und dann Jod in kleinen Partien, bis die Flüssigkeit dunkel gefärbt ist und Joddämpfe entweichen. Wenn man dabei die Temperatur des umgebenden Oelbades zwischen 110° und 120° C. erhält und öfter umrührt, so geht die völlige Umwandlung des Cetyloxydhydrats leicht und schnell von Statten. Währenddem sieht man Jodwasserstoffsäure und phosphorige Säure entweichen; auch Phosphor- oder Joddämpfe, wenn der eine oder andere dieser Körper im Ueberschusse vorhanden ist. Bei dieser Operation ist besonders ein Ueberschuss von Jod, wie auch eine Erhöhung der Temperatur über 160° C. zu vermeiden. Ueberschüssiger Phosphor lässt sich leicht durch vorsichtigen Zusatz von Jod entfernen, nicht so umgekehrt. Die Umwandlung von etwa 3 Unzen Cetyloxydhydrat ist etwa in 2 bis 3 Stunden beendet. Man lässt nun die erhaltene Flüssigkeit erkalten, damit die gebildeten Jodphosphorverbindungen sich möglichst vollständig abscheiden, erwärmt hernach wieder gelinde bis zum Schmelzpunkt des Cetyljodürs und giesst dasselbe von jenen sorgfältig ab. Es wird alsdann abwechselnd mit kaltem und war-

mem Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagirt (die Anwendung von kohlensauren Alkalien ist unstatthaft, da diese das Cetyljodür zersetzen), hernach aus Alkohol umkrystallisirt und die Krystalle, nachdem sie mit Wasser und kaltem Alkohol abgewaschen sind, im Wasserbade getrocknet.

Beim Erhitzen auf etwa 250° C. erleidet das Cetyljodür eine rasche Zersetzung unter reichlicher Abscheidung von Jod und Jodwasserstoffsäuredämpfen. Mit diesen zugleich geht eine ölartige Flüssigkeit in die Vorlage über, welche, durch Quecksilber vom beigemengten freien Jod befreit, farblos erscheint und einen aromatischen Geruch besitzt. Nach Fridau besteht dieselbe aus einem Gemenge von Kohlenwasserstoffen, vielleicht Ceten, $C_{32}H_{32}$, und Cetylwasserstoff, $(C_{32}H_{33})H$.

Die Oxyde der leicht reducirbaren schweren, besonders der edlen Metalle zerstören das Jodcetyl ebenfalls. Quecksilberoxyd, damit getränkt, bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur keine Zersetzung. Erwärmt man aber bis nahe auf 200° C., so erfolgt eine Reaction mit explosionsartiger Heftigkeit. Dichte Dämpfe eines sich ölartig condensirenden Körpers nebst denen von metallischem Quecksilber und Jodquecksilber erfüllen die Vorlage, und aus dem Rückstande lässt sich durch Alkohol oder Aether eine feste krystallisirende Substanz ausziehen, die bei etwa 50° C. schmilzt.

Silberoxyd übt im trocknen Zustande keine merkliche Einwirkung auf Cetyljodür aus. Wenn man aber frisch gefälltes feuchtes Silberoxyd damit erwärmt, so beobachtet man schon unter 100° C. die Bildung von Jodsilber, die rasch und vollständig erfolgt, wenn die Temperatur zwischen 100° und 150° C. erhalten wird. Das Cetyljodür verwandelt sich hierbei geradeauf in Jodsilber und Cetyloxydhydrat, welches letztere sich leicht durch Aether ausziehen lässt: $C_{32}H_{33}J + AgO + HO = C_{32}H_{33}O.HO + AgJ$.

Trocknes Ammoniak verwandelt das Cetyljodür bei 150° C. in Jodammonium und Tricetylamin: $3(C_{32}H_{33}J) + 4H_3N = (C_{32}H_{33})_3N + 3H_4NJ$. — Anilin bewirkt eine ähnliche Umwandlung, wobei Cetylphenylamin und Dicetylphenylamin entstehen. — Ueber das Verhalten des Cetyljodürs gegen Cetyloxyd-Natron s. Cetyloxyd (S. 337).

## Cetylsulfuret.

Zusammensetzung: $(C_{32}H_{33})S$. — Es krystallisirt in leichten silberglänzenden Blättchen, schmilzt bei 57,5° C. und erstarrt bei ohngefähr 54° C. zu einer blätterig strahligen Masse. Es ist in Wasser unlöslich, wenig in kaltem, mehr in heissem Alkohol, in Aether leicht löslich. Seine alkoholische Lösung giebt mit einer gleichen Lösung von essigsaurem Bleioxyd eine weisse Fällung. Heisse Salpetersäure bewirkt nur langsam eine Zersetzung.

Das Cetylsulfuret ist von Fridau durch Behandlung von Cetylchlo-

rür mit einer alkoholischen Lösung von einfach Schwefelkalium erhalten. Beim Kochen (wozu bei Anwendung von 10 Grm. Cetylchlorür ohngefähr 4 Stunden erforderlich sind) scheidet sich Chlorkalium ab; das Cetylsulfuret, welches die heisse Flüssigkeit als ölige Schicht bedeckt, erstarrt beim Erkalten; dabei scheidet sich zugleich noch mehr davon aus der Lösung in Flocken aus. Man wäscht die fettige Masse mit Wasser ab und schmilzt sie in kochendem Wasser so oft um, bis das geschmolzene Liquidum klar erscheint. Zur weiteren Reinigung lässt man die Substanz aus kochendem, anfangs schwächerem, hernach starkem Alkohol krystallisiren, wäscht die erhaltenen Flocken auf dem Filter mit Alkohol und Aether aus, und wiederholt jene Operation, bis der Schmelzpunkt sich nicht mehr ändert und beim Verbrennen keine Asche zurückbleibt.

## Cetylsulfhydrat.

Cetylmercaptan. — Ist ebenfalls von Fridau dargestellt.

Zusammensetzung: $HS . C_{32}H_{33}S$. — Seine Eigenschaften sind denen des Cetylsulfurets sehr ähnlich; auch seine Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben. Doch schmilzt es schon bei 50,5$^0$ C. und erstarrt unter 44$^0$ C. nicht strahlig, wie jenes, sondern in zarten, von der abkühlenden Gefässwand aufwachsenden Dendriten zu einer verworren krystallinischen Masse. Beim Kochen mit Wasser entwickelt es einen ganz eigenthümlichen, jedoch schwachen Geruch.

Seine Darstellung ist bei Anwendung einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat statt des einfach Schwefelkaliums dieselbe, wie die des zuvor beschriebenen Cetylsulfurets. Auch wird es auf dieselbe Weise von dem Chlorkalium gereinigt. Doch hat man es ausserdem noch von dem gleichzeitig in geringer Menge gebildeten einfach Schwefelcetyl zu trennen, was, nach Fridau, leicht und vollständig gelingt, wenn man die heisse alkoholische Lösung des Gemenges mit essigsaurem Bleioxyd und dann mit Wasser versetzt, das Ausgeschiedene mit Wasser auswäscht und hernach mit Aether auszieht. Die Bleiverbindung des Cetylsulfurets bleibt ungelöst zurück, und das Cetylsulfhydrat, welches nach dem Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt, braucht dann zur völligen Reinigung nur noch umkrystallisirt zu werden.

Die kalte alkoholische Lösung des Cetylsulfhydrats wird nicht durch Blei-, Platin- und Goldsalze gefällt; salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid (in Alkohol gelöst) erzeugen damit weisse Niederschläge. Quecksilberoxyd übt auch bei höherer Temperatur kaum eine merkliche Einwirkung aus.

Es verdient bemerkt zu werden, dass die als Cetylsulfhydrat beschriebene Verbindung möglicher Weise auch zweifach Schwefelcetyl oder ein Gemenge beider sein kann. Fridau erhielt wenigstens einen Körper von ganz gleichen Eigenschaften, als er Cetylchlorür mit zweifach Schwefelkalium erhitzte. Auch stimmen die Zahlenresultate der

von jenem Cetylsulfhydrat angestellten Analysen besser mit der Formel $(C_{32}H_{33})\,S_2$ als mit der des Cetylsulfhydrats überein, obwohl die Differenzen nur gering sind.

## Ceryl.

Von diesem Radical, $C_{54}H_{55}$, ist nur der Alkohol, das Ceryloxydhydrat, bekannt; das Oxyd desselben, in Verbindung mit Cerotylsäure, constituirt die unter dem Namen „chinesisches Wachs" in dem Handel vorkommende Wachsart.

### Ceryloxydhydrat.

Cerotin. Cerylalkohol. — Von Brodie 1848 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{54}H_{55}O\,.\,HO$. — Man gewinnt dasselbe neben cerotylsaurem Kali durch Verseifung des chinesischen Wachses mittelst Kali. Da dieses Wachs durch Kochen mit Kalilauge, selbst von concentrirter, nicht angegriffen wird, so muss man es mit festem Kalihydrat, am besten in einem eisernen Gefässe über gelindem Feuer, zusammenschmelzen. Die Masse löst sich hernach in kochendem Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit, welche man zur Abscheidung der Cerotylsäure mit Chlorbarium versetzt. Der Niederschlag, welcher aus cerotylsaurem Baryt, mit Ceryloxydhydrat gemengt, besteht, wird durch Filtration getrennt, dann getrocknet und pulverisirt. Kochender Alkohol, dem etwas Benzol zugesetzt ist, zieht daraus das Ceryloxydhydrat aus. Es ist zweckmässig, die heisse Lösung zuerst durch Leinwand und hernach erst durch Papier zu filtriren. Das Filtrat wird durch Destillation vom Alkohol befreit und der Rückstand aus absolutem Alkohol und Aether umkrystallisirt.

Man erhält so das Ceryloxydhydrat als eine wachsähnliche, bei 79° C. schmelzende Substanz, die im Wasser unlöslich ist, aber in Alkohol, Aether und Benzol sich leicht löst. Dasselbe lässt sich bei sehr hoher Temperatur nur theilweise unverändert destilliren, zum Theil erleidet es dabei Zersetzung in Wasser und Ceroten: $C_{54}H_{54}$. — Durch Erhitzen mit Kali-Kalk verwandelt es sich unter Wasserstoffentbindung in cerotylsaures Kali:

$$\underbrace{C_{54}H_{55}O\,.\,HO}_{\text{Ceryloxydhydrat}} + KO\,.\,HO = \underbrace{KO\,.\,(C_{52}H_{53})^\frown C_2,\,O_3}_{\text{cerotylsaures Kali}} + 4\,H.$$

Wird feinkörniges Ceryloxydhydrat, wie es aus der ätherischen Lösung krystallisirt, trocken mit Schwefelsäure zu einem Brei angerührt und die Masse zwei bis drei Stunden lang in der Kälte sich überlassen, dann mit Wasser versetzt, filtrirt, und so lange ausgewaschen, bis das Filtrat anfängt trübe zu werden, so erhält man als Rückstand eine Verbindung von Ceryloxyd mit Schwefelsäure. Um dieselbe zu reinigen

wird sie im Vacuum getrocknet und hernach aus Aether umkrystallisirt.

Dieses schwefelsaure Ceryloxyd, $C_{54}H_{55}O . SO_3 + HO$, ist im Wasser, besonders nach Zusatz von ein wenig Alkohol, löslich, und bleibt nach dem Verdampfen dieser Lösung bei niederer Temperatur als wachsartige Masse zurück.

Trocknes Chlorgas wirkt auf das im Wasserbade geschmolzene Ceryloxydhydrat nur langsam, unter Entwickelung von Salzsäuredämpfen, ein. Nach mehreren Tagen bildet sich eine durchsichtige, blassgelbe, gummiharzähnliche Substanz, die beim Reiben sehr elektrisch wird. Dieses Product, Chlorcerotal genannt, ist chlorhaltig und scheint ein Substitutionsproduct des dem Cerylalkohol zugehörigen Cerylaldehyds zu sein. Die Resultate der Analyse nähern sich der Formel: $C_{54}(H_{41}Cl_{13})O_2$. Die Einwirkung des Chlors bei dem von Brodie untersuchten Product scheint nicht bis zu Ende gelangt zu sein.

## Melyl.

Die Sauerstoffverbindung dieses Radicals, das Melyloxyd, $C_{60}H_{61}O$, findet sich, an Palmitinsäure gebunden, in dem in Alkohol unlöslichen Theile dem gewöhnlichen Bienenwachses, dem sogenannten Myricin, aus dem man durch Behandlung mit Kali neben palmitinsaurem Kali das Melyloxydhydrat erhält. Andere Verbindungen dieses Radicals sind noch nicht bekannt.

### Melyloxydhydrat.

Syn. Melissin. — Ist ebenfalls von Brodie entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{60}H_{61}O . HO$. — Wird der Rückstand, welcher hinterbleibt, wenn man Bienenwachs so lange mit Alkohol auskocht, bis das Filtrat mit essigsaurem Bleioxyd keine Fällung mehr erzeugt (von cerotylsaurem Bleioxyd), und welcher dann aus palmitinsaurem Melyloxyd besteht, mit concentrirter, am besten mit alkoholischer Kalilauge gekocht, so bildet sich palmitinsaures Kali und Melyloxydhydrat. Um beide von einander zu trennen, wird zunächst der Alkohol abdestillirt, der Rückstand in einer grossen Menge von siedendem Wasser gelöst und dann mit Salzsäure versetzt, welche die Palmitinsäure aus dem Kalisalze ausscheidet. Die geschmolzene Masse, ein Gemenge von Palmitinsäure und Melyloxydhydrat, wird wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann in einer grossen Menge heissen Alkohols gelöst. Beim Erkalten entsteht ein reichlicher Niederschlag, welcher von der die Palmitinsäure enthaltenden Flüssigkeit durch Filtration getrennt und dann noch einmal umkrystallisirt wird. Diese Substanz be-

steht vorzugsweise aus Melyloxydhydrat, doch ist demselben noch eine geringe Menge einer anderen sehr ähnlichen Verbindung beigemengt, welche sich durch blosses wiederholtes Umkrystallisiren sehr schwierig trennen lässt. — Brodie fand, dass dies leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol geschieht, aus dem sich beim Erkalten das Melyloxydhydrat rein absetzt.

Dasselbe besitzt einen seideartigen Glanz, schmilzt bei 85° C. und erstarrt während des Erkaltens krystallinisch. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich zum Theil unverändert, zum Theil verwandelt es sich, unter Ausgabe von Wasser, in einen festen Kohlenwasserstoff: $C_{60}H_{60}$ (?). — Concentrirte Schwefelsäure verbindet sich damit in der Kälte, wahrscheinlich zu einer ähnlichen Verbindung, welche das Ceryloxydhydrat damit eingeht. — Mit Kali-Kalk erhitzt, wird es, unter Entwickelung von Wasserstoff, zu Melissylsäure, $HO . (C_{58}H_{59})^\frown C_2, O_3$, oxydirt, die mit dem Kali verbunden bleibt. — Chlorgas wirkt ähnlich darauf ein, wie auf Ceryloxydhydrat, das Product, welches dabei entsteht, ein harzartiger, durchsichtiger Körper, ist Chlormelal genannt. Seine Zusammensetzung entspricht der eines Melylaldehyds, $C_{60}H_{60}O_2$, worin ohngefähr 14 At. Wasserstoff durch eben so viel Chloratome substituirt sind.

## Vinyl.

Mit dem Melyl schliesst für jetzt die Reihe der Aetherradicale ab, welche sich als Homologe des Wasserstoffs darstellen. So gewiss sich voraussehen lässt, dass die vielen unbekannten, kohlenstoffärmeren Glieder jener Reihe nebst ihren Verbindungen noch aufgefunden und schliesslich eben so gut gekannt sein werden, als die Aethylverbindungen, mit eben so grosser Wahrscheinlichkeit darf man annehmen, dass das Melyl noch nicht das Endglied dieser langen Reihe ist. Nach den bislang gemachten Erfahrungen darf man der Vermuthung Raum geben, dass den obigen analoge Alkohole existiren, welche vielleicht hundert und mehr Kohlenstoffatome enthalten. Wo die Grenze liegt, über welche hinaus derartige Verbindungen nicht mehr existiren können, und ob es überhaupt eine solche Grenze giebt, lässt sich a priori unmöglich bestimmen.

Mit den bislang betrachteten Aether- und Alkoholradicalen läuft eine andere Reihe von homologen Kohlenwasserstoffen vollkommen parallel, welche sich in ihrer Zusammensetzung dadurch von jenen unterscheiden, dass sie auf dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen 1 At. Wasserstoff weniger enthalten. Drücken wir die Zusammensetzung der ersteren durch die allgemeine Formel $C_nH_{(n+1)}$ aus (worin n immer eine gerade Zahl vorstellt), so wird die der letzteren durch die Formel $C_nH_n$ repräsentirt; sie haben gleiche Atome Kohlenstoff und Wasser-

stoff. — Auch ausserdem stehen beide in sehr naher Beziehung. Wie das ölbildende Gas, das Aethylen, $C_4H_4$, durch Wasserentziehung aus dem Aethyloxydhydrat erzeugt wird, so entstehen auch auf ganz ähnliche Weise fast alle anderen dem Aethylen homologen Kohlenwasserstoffe dieser Reihe aus den zugehörigen Alkoholen, so das Propylen, $C_6H_6$, aus dem Propylalkohol, das Butylen, $C_8H_8$, aus dem Butyloxydhydrat etc.

Als Prototyp dieser neuen Körperreihe kann man das Aethylen, $C_4H_4$, oder könnte man das Methylen, $C_2H_2$, betrachten, wenn letzteres schon bekannt wäre. Ein Blick auf diese Formeln reicht hin, um gleich wahrzunehmen, dass jene Kohlenwasserstoffe dieselbe Zusammensetzung haben, wie diejenigen, welche wir in den Aetherradicalen als homologisirende Elemente, mit je 1 At. Wasserstoff verbunden, hypothetisch annehmen, und man würde gewiss nicht anstehen, sie als identisch damit zu reclamiren, wenn es gelungen wäre, eine von den zahlreichen Verbindungen der Aetherradicale direct daraus zu regeneriren. Aus dem Aethylengas hat bis jetzt weder Aethyl selbst noch eine andere Aethylverbindung hervorgebracht werden können.

Es ist viel wahrscheinlicher, dass das Aethylen und seine Homologe selbst Wasserstoffverbindungen besonderer Radicale sind, und eine ähnliche Constitution haben, wie der Aethylwasserstoff etc.

$$\underbrace{C_4H_4}_{\text{Aethylen}} = (C_4H_3)H$$

$$\underbrace{C_6H_6}_{\text{Propylen}} = (C_6H_5)H$$

$$\underbrace{C_8H_8}_{\text{Butylen}} = (C_8H_7)H$$

$$\underbrace{C_{10}H_{10}}_{\text{Amylen}} = (C_{10}H_9)H$$

ff. ff.

Für diese Annahme spricht wenigstens der Umstand, dass in allen jenen Verbindungen je ein Wasserstoffatom leichter als die übrigen sich eliminiren und durch Chlor, Brom, Jod u. a. ersetzen lässt, wenngleich es im Allgemeinen schwierig gelingt, jene Radicale von dem einen Element unverändert auf ein anderes zu übertragen.

Es verdient ausserdem bemerkt zu werden, dass keins dieser Radicale isolirt worden ist. Sie enthalten dieselbe absolute Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen, und haben also dieselbe empirische Zusammensetzung, wie die Radicale der sogenannten fetten Säuren, welche ebenfalls aus den zugehörenden Alkoholen, und zwar durch Oxydation, entstehen. Gleichwohl sind diese beiden neben einander fortlaufenden Reihen gleich zusammengesetzter Radicale nicht identisch, wie sich schon aus der grossen Verschiedenheit ihrer Verbindungen schliessen lässt. In dem Radical des Aethylens, dem Vinyl, $C_4H_3$, sind muthmaasslich alle vier

Kohlenstoffatome gleichwerthig, in dem Acetyl, $(C_2H_3)^\frown C_2$, dagegen, dem Radical der Essigsäure, haben 2 At. Kohlenstoff andere Functionen, wie die beiden übrigen; letzteres gehört zu den gepaarten Radicalen.

Wenn wir die Glieder der mit dem Vinyl, $C_4H_3$, beginnenden Reihe homologer, freilich noch hypothetischer Radicale mit der Zusammensetzung der zuvor beschriebenen Aetherradicale vergleichen, so finden wir, dass erstere bei gleichem Kohlenstoffgehalt immer 2 At. Wasserstoff weniger enthalten als diese. Der Umstand, dass die einen Homologe des Wasserstoffs sind, die anderen aber Homologe von einem Kohlenwasserstoff, $C_4H_3$, oder vielleicht von $C_2H$ (von welchem letzteren Verbindungen, wie schon bemerkt, noch nicht bekannt sind), erklärt vielleicht, weshalb, bei der scheinbar so ähnlichen Zusammensetzungsweise, der chemische Charakter der Verbindungen beider ziemlich verschieden sich darstellt. Das Vinyl und seine Homologe gehen besonders constante Verbindungen mit Wasserstoff ein, und, was hauptsächlich Beachtung verdient, sie scheinen keine oder nur schwierig Oxydhydrate, d. i. Alkohole, zu liefern.

Was den Methyl-, Aethyl-, Propyl- u. a. Verbindungen die Alkohole sind, nämlich die Ausgangsglieder für die Darstellung, das sind für die Körpergruppe, welche wir jetzt zu betrachten haben, die Wasserstoffverbindungen. Von den meisten der dem Vinyl homologen Radicale sind sogar bislang nur die Hydrüre bekannt. Es wird daher gerechtfertigt erscheinen, wenn wir diese bei der Beschreibung der einzelnen Verbindungen an die Spitze stellen.

Die Hydrüre zeigen noch insofern ein besonderes, von den Wasserstoffverbindungen der früheren Alkoholradicale abweichendes Verhalten, als Chlor im ersten Stadium der Einwirkung ohne Freiwerden von Chlorwasserstoffsäure sich direct damit verbindet, eine Erscheinung, die Berzelius früher zu der Annahme führte, der Vinylwasserstoff (von ihm Elayl genannt) sei ein wahres organisches Radical. Das Eigenthümliche dieser Zersetzungsweise besteht, wie man später erkannte, darin, dass das Vinylchlorür, $(C_4H_3)Cl$, welches durch den Austausch des Wasserstoffs gegen Chlor aus dem Vinylwasserstoff entsteht, mit dem andererseits gebildeten Chlorwasserstoff in chemische Verbindung tritt, und damit Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, $(C_4H_3)Cl.HCl$, erzeugt. Ganz in gleicher Weise verhalten sich auch die übrigen Homologe des Vinylwasserstoffs.

Von dem noch hypothetischen Vinylradical, $C_4H_3$, sind bis jetzt nur die Verbindungen mit Wasserstoff, sowie mit Chlor, Brom und Jod nebst ihren Substitutionsproducten genauer bekannt. Es bieten daher diese Körper noch ein weites und, wie sich voraussetzen lässt, sehr ergiebiges Feld für weitere Untersuchungen, über deren Richtung weiter unten einige Andeutungen Platz finden mögen.

## Vinylwasserstoff.

Syn.: ölbildendes Gas; Aethylen; Aethen; Elayl; Acetylwasserstoff; Aetherin; einfach Kohlenwasserstoff; schweres Kohlenwasserstoffgas. — Es wurde im Jahre 1795 von vier holländischen Chemikern: Deimann, Trootswyk, Bondt und Lauwerenburgh, zuerst beobachtet, und verdankt den sehr gebräuchlichen Namen „ölbildendes Gas" der Eigenschaft, sich mit Chlorgas im zerstreuten Lichte zu einem flüssigen, ölartigen Körper (Oel des ölbildenden Gases) zu vereinigen.

Zusammensetzung: $C_4H_4 = (C_4H_3)H$. — Der Vinylwasserstoff ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, wenig angenehmem Geruch, im Wasser, Alkohol und Aether wenig löslich. 8 Vol. Wasser absorbiren davon nur 1 Vol.; Alkohol und Aether nehmen davon ohngefähr das Doppelte ihres Volumens auf, Terpentinöl und Steinöl $2^1/_2$ Vol.; Olivenöl 1 Vol.; eine gesättigte Kochsalzlösung 10 Vol. Auf Zusatz von Wasser zu der gesättigten Auflösung in Alkohol wird die Hälfte des Gases wieder frei. Unter starkem Druck und gleichzeitiger Abkühlung bis — 100° C. (durch eine Mischung von Aether und fester Kohlensäure) lässt es sich zu einer wasserhellen Flüssigkeit condensiren, welche bei — 110° C. noch nicht erstarrt, und bei — 75° C. einen Druck von 4 — 5 Atmosphären, bei 0° C. $42^1/_2$ Atmosphärendruck erfordert, um flüssig zu bleiben (Faraday). — Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt 0,9784 (Saussure). Dies entspricht einer Condensation von 1 Vol. Kohlendampf und 2 Vol. Wasserstoffgas zu 1 Vol., oder der Verbindung von $^1/_2$ Vol. des hypothetischen Vinyldampfes mit $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas ohne Condensation zu 1 Vol.

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Kohlendampf . . . . . . | 0,830 |
| 2 Vol. Wasserstoffgas . . . . . | 0,139 |
| 1 Vol. Vinylwasserstoffgas . . . . | 0,969. |

| | |
|---|---|
| $^1/_2$ Vol. Vinylgas . . . . . . . . | 0,934 |
| $^1/_2$ Vol. Wasserstoffgas . . . . . | 0,035 |
| 1 Vol. Vinylwasserstoffgas . . . . | 0,969. |

Es ist leicht entzündlich, und verbrennt an der Luft mit stark leuchtender, russender Flamme. Zu seiner völligen Verbrennung bedarf es das Dreifache seines Volumens an Sauerstoff und erzeugt damit 2 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Wasserdampf. Die Verbrennung einer solchen Mischung ist von so starker Wärmeentwickelung begleitet, dass meist eine sehr heftige Explosion erfolgt, und die Gefässe, worin sie geschieht, leicht zertrümmert werden. Nähert man der Oeffnung einer gewöhnlichen Medicinflasche, die mit jener explosiven Mischung gefüllt ist,

eine brennende Kerze, so verbrennt dieselbe plötzlich mit starkem Knall und unter vollständiger Zertrümmerung des Gefässes zu feinen Splittern. Hält man dabei die Flasche, sorgfältig und vielfach mit Tüchern umwickelt, in der Hand, so empfindet man durch die Tücher hindurch eine heftige Erschütterung.

Die Darstellung des Vinylwasserstoffs gelingt am leichtesten und schnellsten durch Erhitzen einer Mischung von 3 bis 4 Thln. Schwefelsäure und 1 Thl. Alkohol. Um beide Flüssigkeiten zu mischen, giesst man am besten den Alkohol behutsam auf die in einer geräumigen Porzellanschaale befindliche Schwefelsäure, so dass die leichtere Alkoholschicht auf letzterer schwimmt, und rührt alsdann beide mittelst eines Spatels rasch durcheinander. Die hierbei erfolgende Erhitzung ist viel geringer, als wenn man umgekehrt die Schwefelsäure in dünnem Strahle und unter beständigem Umrühren in den Alkohol giesst.

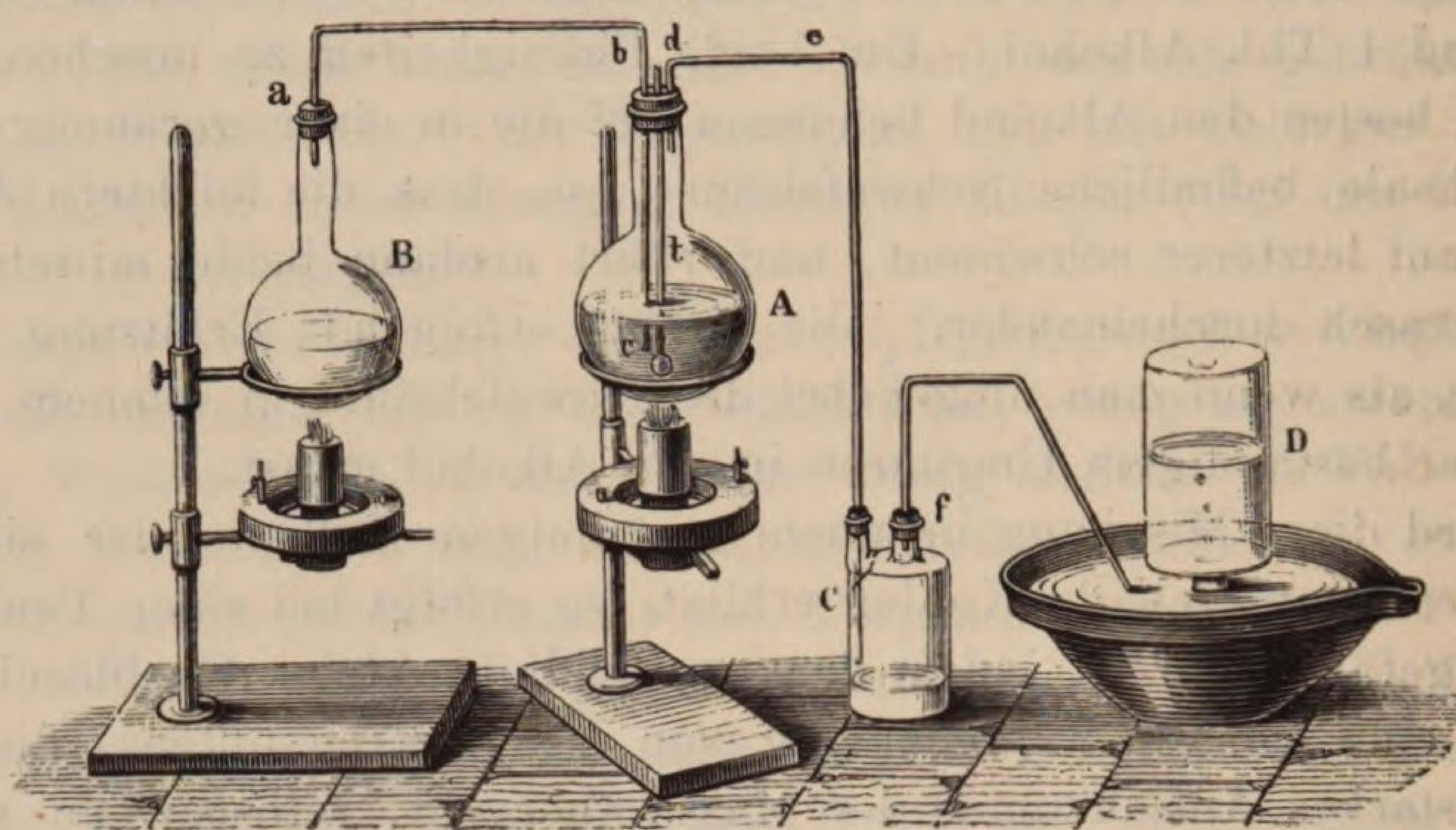
Wird diese Mischung in einem geräumigen Kolben oder einer Retorte durch untergelegte Kohlen erhitzt, so erfolgt bei einer Temperatur von ohngefähr 160° C., indem daraus reichliche kleine Gasbläschen aufsteigen, eine lebhafte Entwickelung von Vinylwasserstoffgas, die indess bald in starkes Aufschäumen der Masse übergeht, selbst wenn man die Temperatur noch so vorsichtig regulirt. Zugleich wird dabei viel schweflige Säure frei. Nach Wöhler lässt sich nicht bloss das Aufblähen völlig vermeiden, sondern erhält man auch eine grössere Ausbeute (von 50 Grm. 80procentigen Alkohols über 22 Litres Gas), wenn man in das kalt gewordene Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure so viel Sand schüttet, dass es damit eine dicke, kaum mehr flüssige Masse bildet, und diese dann erhitzt.

Um das so bereitete Vinylwasserstoffgas von den beigemengten Gasen, Alkohol und Aetherdampf, sowie Kohlensäure und schweflige Säure zu reinigen, lässt man es am besten in ein mit sehr verdünnter Kalkmilch gefülltes Gasometer treten, und in diesem längere Zeit damit in Berührung, während dem die in dem oberen Behälter befindliche Flüssigkeit mit der im unteren Raume vorhandenen communiciren muss, damit nicht in Folge der allmälig fortschreitenden Absorption im unteren Behälter eine luftverdünnte Säure entsteht. Von den Antheilen des Aetherdampfes, welcher von der Kalkmilch nicht zurückgehalten wird, befreit man das Gas unmittelbar vor dem Gebrauch, indem man es durch ein oder mehrere, concentrirte englische Schwefelsäure enthaltende Gefässe hindurchstreichen lässt.

Weit zweckmässiger zur Bereitung des Vinylwasserstoffs, namentlich wenn es sich um Darstellung grösserer Quantitäten handelt, ist das von Mitscherlich angegebene Verfahren, welches auch ein viel weniger verunreinigtes Product liefert. Dasselbe stimmt im Princip mit dem bei der Aetherbereitung im Grossen befolgten Verfahren überein und gründet sich auf die Erfahrung, dass eine bei 165° C. siedende Schwefelsäure den Alkohol geradeauf in ölbildendes Gas und Wasser zerlegt, ohne dabei

selbst eine wesentliche Veränderung zu erleiden. Dieses Verfahren besteht darin, dass man eine solche Mischung von Schwefelsäure und Wasser, deren Kochpunkt bei 165° C. liegt (10 Thle. englische Schwefelsäure auf 3 Thle. Wasser), in einem zur Hälfte damit gefüllten Kolben *A* (Fig. 10) zum Sieden erhitzt, und in dieselbe alsdann den Dampf von

Fig. 10.




starkem Alkohol, welcher in dem Kolben *B* zum Kochen gebracht wird, durch die bis etwa in die Mitte der Schwefelsäuremischung hinabreichende Gasleitungsröhre *abc* leitet, in dem Maasse, dass sich die Temperatur der letzteren zwischen 160° und 165° C. erhält. Dieselbe wird durch ein bis in die kochende Mischung hinabreichendes, oben in den Kork luftdicht befestigtes Thermometer *t* angezeigt. Um ein gleichmässiges Sieden zu unterhalten, ist es zweckmässig, auf den Boden beider Gefässe *A* und *B* kleine Platinstückchen zu bringen. Durch das zweimal gebogene Rohr *de* wird das entbundene Gas, welchem, ausser Wasserdämpfen, Aether und Alkoholdampf beigemengt ist, in die von aussen gut abzukühlende Woulf'sche Flasche *C* geleitet, worin sich der grösste Theil des letzteren condensirt, und dann über Wasser aufgefangen. Schweflige Säure tritt dabei nicht auf, sobald die Temperatur der Schwefelsäuremischung 165° C. nicht übersteigt. Da letztere hierbei nur eine geringe Veränderung erleidet, so genügt eine verhältnissmässig kleine Quantität, um eine grosse Menge Alkoholdampf in Vinylwasserstoffgas und Wasser zu zerlegen.

Man überzeugt sich leicht, dass obige Bildungsweise des Vinylwasserstoffs grosse Aehnlichkeit mit der S. 104 ff. beschriebenen des Aethers hat. Auch muss man sie auf ähnliche Weise interpretiren. Da, wo die Alkoholdämpfe in die bei 165° C. siedende Schwefelsäure eintreten, verdrängen sie, weil sie im Uebermaass einwirken, theilweise das Wasser der umgebenden Schwefelsäure und erzeugen damit Aethyloxydschwefelsäure, die aber, wenn sie sich in der übrigen heissen Flüssigkeit vertheilt, worin die Schwefelsäure vorwaltet, sogleich wieder in Vinylwasserstoffgas und Wasser zerfällt: $HO . SO_3 + C_4H_5O . SO_3 = 2 (HO . SO_3)$

$+ C_4H_4$ (vergl. S. 109). Dass hierbei Vinylwasserstoffgas und nicht Aethyloxyd entsteht, ist offenbar als Folge der stärkeren Verwandtschaft der concentrirteren Schwefelsäure zum Wasser anzusehen.

Auch geschmolzene Borsäure, wenn man 4 Thle. derselben fein gepulvert mit 1 Thl. absolutem Alkohol destillirt, verwandelt sich damit in Borsäurehydrat und Vinylwasserstoffgas, dem aber etwas borsaures Aethyloxyd beigemengt ist.

Neben Aethylwasserstoff bildet sich ferner der Vinylwasserstoff durch Umsetzung der Elemente von 2 At. Aethyl (s. S. 91), im Augenblick, wo dieses aus dem Aethyljodür durchs Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur oder durch Zink bei 150$^0$ C. abgeschieden wird.

Endlich erzeugt sich das Vinylwasserstoffgas meist neben einer Menge anderer Kohlenwasserstoffe, bei der trocknen Destillation vieler kohlenstoffreicher und sauerstoffarmer organischer Körper, in grösster Menge bei der Destillation von Steinkohlen, Holz und Fetten. Es macht den eigentlich leuchtenden Bestandtheil des auf diese Weise gewonnenen Leuchtgases aus, welches indess selten bis zu 20 Procent davon enthält. Da der Vinylwasserstoff in höherer Temperatur selbst weiter in Kohle und Methylwasserstoff zerlegt wird, so sind immer die ersten, bei verhältnissmässig niederer Temperatur entweichenden Antheile jener gasförmigen Destillationsproducte am reichsten an Vinylwasserstoffgas.

Da die Beschreibung der Leuchtgasbereitung und der Bedingungen, welche der Gewinnung eines an Vinylwasserstoff möglichst reichen, also am stärksten leuchtenden Products besonders günstig sind, nicht eigentlich hierher gehört, sondern vielmehr ein Gegenstand der technischen Chemie ist, so beschränke ich mich darauf, hier auf den Artikel Gasbeleuchtung im chemischen Handwörterbuche von Liebig etc., Bd. 3, S. 337 ff., ferner auf eine sehr wichtige Abhandlung von Frankland in den Annalen der Chemie, Bd. 82, S. 1 ff., sowie auch auf den unorganischen Theil dieses Lehrbuchs von Otto, Bd. 1, S. 738 ff., zu verweisen.

Derselbe Process, welcher bei der Leuchtgasbereitung durch Glühen der Materialien in eisernen oder thönernen Cylindern im Grossen vor sich geht, findet in derselben Weise auch im Kleinen während des Brennens von Oel, Talg-, Stearin- und Wachskerzen Statt. Dieses Brennen mit leuchtender Flamme ist in Wirklichkeit nichts Anderes als Folge einer in kleinem Maassstabe bewirkten trocknen Destillation genannter kohlenstoffreichen Materialien. Nähert man nämlich dem Docht einer Stearinkerze einen stark glühenden oder flammenden Körper, so bewirkt dieser zunächst so starke Erhitzung der im Docht befindlichen kleinen Menge fetten Substanz, dass dieselbe eine totale Zerstörung erfährt und sich neben anderen flüchtigen Zersetzungsproducten zum grossen Theil in Vinylwasserstoff verwandelt.

Wenn man den brennenden Körper so lange mit dem Docht in Berührung lässt, dass diese gasförmigen Verbindungen entflammen, so bewirkt die hohe Verbrennungstemperatur derselben, dass die benachbarte

untere Fettlage schmilzt. Die warme geschmolzene Masse steigt dann durch Capillarkraft in dem Docht in dem Maasse auf, als davon im oberen Theil desselben consumirt wird. Das Leuchten der Flamme ist aus dem Verhalten des Vinylwasserstoffs in höherer Temperatur leicht zu erklären. Leitet man nämlich letzteres durch eine rothglühende Röhre, so zerfällt es bekanntlich in Kohle und Methylwasserstoff. Dieselbe Zersetzung erfolgt durch die Hitze, welche das brennende Gas einer Oel- oder Stearinflamme, da, wo es mit der Luft in Berührung kommt, erzeugt, also in dem äusseren Theile der Flamme. Es ist daher eigentlich der Methylwasserstoff, welcher mit Flamme verbrennt, die darin schwebenden weissglühenden feinen Kohlenstoffpartikelchen machen die Flamme leuchtend.

Dass im inneren kälteren Theile der Flamme, zu welchem der Sauerstoff der Luft keinen Zutritt hat, wirklich Vinylwasserstoff enthalten ist, davon kann man sich durch einen einfachen Versuch leicht überzeugen. Verbindet man nämlich einen gewöhnlichen, mit Wasser gefüllten Aspirator, aus dem das Wasser in dünnem Strahle langsam ausfliesst, andererseits mit einer Röhre, deren vordere feine Spitze bis mitten in die Flamme reicht, so füllt sich der Aspirator allmälig mit einem Gemenge brennbarer Gase, wovon ein grosser Theil aus Vinylwasserstoff besteht.

Verwandlungen des Vinylwasserstoffs. Gewöhnliche Schwefelsäure ist fast ganz ohne chemische Wirkung auf Vinylwasserstoff; sie absorbirt davon etwa nur das gleiche Volumen. Dagegen wird derselbe von wasserfreier oder stark rauchender Nordhäuser Schwefelsäure in grosser Menge und unter Wärmeentbindung aufgenommen. Beide vereinigen sich zu der schon S. 129 unter dem Namen Carbylsulfat beschriebenen krystallinischen Verbindung: $C_4H_4 . 4 SO_3$. Aetherschwefelsäure wird hierbei nicht gebildet, oder nur dann, wenn dem Vinylwasserstoffgas Alkohol- oder Aetherdämpfe beigemengt waren. Jenes Verhalten bietet ein Mittel dar, das Vinylwasserstoffgas von anderen Gasen, namentlich von Methylwasserstoff, mit dem es oft gemengt vorkommt, zu trennen.

Mit einem gleichen Volumen Chlorgas im zerstreuten Tageslichte gemengt, verwandelt es sich ohne Freiwerden von Salzsäure in Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (Oel des ölbildenden Gases). Die nämliche Umwandlung bewirken das Chrombioxychlorid (chromsaures Chromsuperchlorid), welches dadurch allmälig in eine dunkelbraune feste Masse übergeht; ferner Antimonsuperchlorid, von dem das Gas unter Wärmeentwickelung und Bräunung reichlich absorbirt wird. Letzteres wird dadurch zu nachher krystallisirendem dreifach Chlorantimon reducirt, mit dem der gebildete Vinylchlorür-Chlorwasserstoff eine chemische Verbindung einzugehen scheint. — Wird das Vinylwasserstoffgas im Dunkeln oder bei schwachem Tageslichte über Wasser mit dem doppelten Volumen Chlor rasch gemischt, und das Gemenge darauf durch einen flammenden Körper entzündet, so verbrennt es mit dunkelrother, stark russender Flamme. Die Producte sind Chorwasserstoffsäure und Kohle, in Gestalt von Russ.

# Verzeichniss neuerer Werke

aus

## dem Gebiete der Naturwissenschaften und Technik,

im Verlage von

## FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

in

BRAUNSCHWEIG.

---

de la Beche, Sir Henry, Vorschule der Geologie. Eine Anleitung zur Beobachtung und zum richtigen Verständniss der noch jetzt auf der Erdoberfläche vorgehenden Veränderungen, sowie zum Studium der geologischen Erscheinungen überhaupt. Frei mit Zusätzen bearbeitet von Dr. E. Dieffenbach. Mit 312 in den Text eingedruckten Illustrationen in Holzstich. In 6 Lieferungen. gr. 8. Fein Velinpap. Geh. Compl. Preis 3 Thlr.

Beer, Dr. A., Einleitung in die höhere Optik. Mit 212 in den Text eingedruckten Holzschnitten und 2 Tafeln mit 50 Abbildungen in Kupferstich. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Beer, Dr. A., Grundriss des photometrischen Calcüles. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinp. geh. Preis 1 Thlr.

Bergmann, Prof. Dr. Carl, Lehrbuch der Medicina forensis für Juristen. Mit 39 erläuternden Abbildungen in Holzstich. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Bibra, Freiherr Ernst v., Dr. med. et phil., Chemische Fragmente über die Leber und die Galle. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 8 Ggr.

Bischoff, Prof. Dr. Th. L. W., Entwickelungsgeschichte des Kaninchen-Eies. Gekrönte Preisschrift, ausgesetzt von der physikalisch-mathematischen Klasse der Königl. Preuss. Akademie der Wissenschaften im Jahre 1840. Mit 16 Steintafeln. gr. 4. Fein Velinpap. geh. Preis 6 Thlr.

Bischoff, Prof. Dr. Th. L. W., Entwickelungsgeschichte des Hunde-Eies. Mit 15 Steintafeln. gr. 4. Fein Velinpap. geh. Preis 5 Thlr.

Bischoff, Prof. Dr. Th. L. W., Ueber Missbildungen nebst einer Einleitung über die Literatur-Geschichte der Entwickelungs-Geschichte. Aus R. Wagner's Handwörterbuch der Physiologie, Bd. I., besonders abgedruckt. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

Blasius, Prof., und Graf A. Keyserling, Die Wirbelthiere Europas. Erstes Buch: Die unterscheidenden Charaktere. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 8 Ggr.

Blum, Wilhelm, Natürliche und künstliche Mineralwasser. Mit 17 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Bruns, Prof. Dr. V., Lehrbuch der allgemeinen Anatomie des Menschen. Nach eigenen Untersuchungen zum Gebrauche bei Vorlesungen, sowie zum Selbstudium für praktische Aerzte und Wundärzte bearbeitet. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Buff, Prof. Dr. H., Zur Physik der Erde. Vorträge für Gebildete über den Einfluss der Schwere und der Wärme auf die Natur der Erde. 8. FeinVelinpap. geh. Preis 1 Thlr. 4 Ggr.

Budge, Julius, Ueber die Bewegung der Iris. Für Physiologen und Aerzte. Mit 3 Tafeln Abbildungen und in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 12 Ggr.

Celsus, Aulus Cornelius, Ueber die Arzneiwissenschaft, in 8 Büchern, übersetzt und erläutert von Dr. E. Scheller. 2 Theile. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 3 Thlr.

Claussen, Chevalier, Der Flachsbau, seine nationale Bedeutung und Vortheile nebst Anweisungen zur Bereitung von Flachsbaumwolle und zur Cultur des Flachses. Aus dem Englischen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. (Siehe auch Ryan.) Preis 8 Ggr.

Duhamel, Lehrbuch der reinen Mechanik. Deutsch bearbeitet für Universitäten, polytechnische und Kriegsschulen, sowie zum Selbstunterrichte von Wilh. Wagner. Zwei Theile in einem Bande nebst Zusätzen nach der zweiten Auflage des Originals. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 16 Ggr.

Ecker, Prof. Dr. Alex., Der feinere Bau der Nebennieren beim Menschen und den vier Wirbelthierclassen. Mit 2 Steintafeln. gr. 4. Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Ellerbrock, Ignatz Joseph, Die Holländische Rindviehzucht und Milchwirthschaft, die Zucht, Veredlung und Pflege des Rindviehes, Mastung der Kälber, Melken und Behandlung der Milch; die Bereitung der Butter und der verschiedenen Sorten des berühmten holländischen Käses für den Haus- und Handelsbedarf umfassend. Aus der Praxis beschrieben. Mit 71 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

Fischer, J. G., Naturgeschichtliches Lesebuch für Schule und Haus, oder anschauliche leichtfassliche Belehrungen über die vornehmsten Gegenstände aus dem Thier-, Pflanzen- und Mineralreiche. Mit 66 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zweite Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Fliedner, Dr. C., Aufgaben aus der Physik nebst ihren Auflösungen. Zum Gebrauche für Lehrer und Schüler in höheren Unterrichts-Anstalten und besonders beim Selbstunterrichte bearbeitet. Mit 91 in den Text eingedruckten Holzschnitten und einem Anhang, physikalische Tabellen enthaltend. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Frerichs, Dr. Friedr. Theod., Die Bright'sche Nierenkrankheit und deren Behandlung. Eine Monographie. Mit einer Kupfertafel. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

Fresenius, Prof. Dr. C. R., Lehrbuch der Chemie für Landwirthe, Forstmänner und Cameralisten, zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbstunterrichte. Mit zahlreichen Abbildungen in Holzstich. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 16 Ggr.

Fresenius, Prof. Dr. C. R., Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, oder die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen. Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Dritte sehr vermehrte und verbesserte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. In zwei Hälften. Preis complet 3 Thlr. 8 Ggr.

Fresenius, Prof. Dr. C. R., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, oder die Lehre von den Operationen, von den Reagentien und von dem Verhalten der bekannteren Körper zu Reagentien, sowie systematisches Verfahren zur Auffindung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen. Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten und einem Vorwort von Justus Liebig. Achte vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

Frey, Dr. Heinr., und Dr. Rud. Leuckart, Beiträge zur Kenntniss wirbelloser Thiere, mit besonderer Berücksichtigung der Fauna des norddeutschen Meeres. Mit 2 Kupfertafeln. gr. 4. Fein Velinpap. geh. Preis 4 Thlr.

Frick, Prof. Dr. J., Physikalische Technik oder Anleitung zur Anstellung von physikalischen Versuchen und zur Herstellung von physikalischen Apparaten mit möglichst einfachen Mitteln. Mit 568 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Fries, Dr. K. F. E., Lehrbuch des Wiesenbaues. Für Landwirthe, Forstmänner, Cameralisten und Techniker. Zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbstunterrichte. Mit 207 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Gottlieb, D. J., Lehrbuch der reinen und technischen Chemie. Zum Gebrauche an Real- und Gewerbeschulen, Lyceen, Gymnasien etc. und zum Selbstunterrichte. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Grisebachii, Dr. med. et Prof. A., Spicilegium florae rumelicae et bithynicae exhibens synopsin plantarum quas aest. 1838 legit. 2 Bände. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 8 Thlr.

Grützner, August, Die Augustin'sche Silberextraction in ihrer Anwendung auf Hüttenproducte und Erze. Mit 4 Kupfertafeln in gross Folio. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Hagen, Dr. F. W., Psychologische Untersuchungen. Studien im Gebiete der physiologischen Psychologie. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

Hamm, Dr. Wilhelm, Die Grundzüge der Landwirthschaft. Ein Lehrbuch für den Selbstunterricht und zum Gebrauch in landwirthschaftlichen Lehranstalten. Nach Girardin und Du Breuil's Cours élémentaire d'agriculture selbständig bearbeitet. Zwei Bände. Mit 1334 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis complet 8 Thlr.

Hamm, Dr. Wilh., Die landwirthschaftlichen Geräthe und Maschinen Englands. Mit besonderer Berücksichtigung der landwirthschaftlichen Mechanik und einer Uebersicht der Verhältnisse der englischen Agricultur. Mit 604 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 4 Thlr. 8 Ggr.

Handwörterbuch der Physiologie, mit Rücksicht auf physiologische Pathologie, in Verbindung mit mehren Gelehrten herausgegeben von Dr. R. Wagner. Mit Kupfern und in den Text eingedruckten Holzschnitten. Vier Bände, wovon der dritte in zwei Abtheilungen, 278 Bogen grösstes Octav enthaltend. Ausgegeben in 28 Lieferungen. Preis jeder Lieferung 1 Thlr.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, in Verbindung mit mehren Gelehrten herausgegeben von Dr. J. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler. Redigirt von Dr. Hermann Kolbe. Mit Kupfern und in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. (Erschienen sind: erste bis vierunddreissigste Lieferung oder Bd. I — V u. Bd. VI. Liefrg. 1 u. 2.) Erster Subscriptionspreis à Lieferung 16 Ggr.

Supplement zu dem Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, herausgegeben von Dr. J. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler, unter der Redaction von Dr. Herm. Kolbe. Erste bis sechste Lieferung. Subscriptionspreis à Lfrg. 16 Ggr.

Harless, Prof. Dr. Emil, Populäre Vorlesungen aus dem Gebiete der Physiologie und Psychologie. Mit 103 in den Text eingedruckten Holzschnitten. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

Hellmuth, J. H., Volks-Naturlehre. Funfzehnte sehr vermehrte Auflage. Nach dem Tode des Verfassers zum achten Male bearbeitet von J. G. Fischer. Auch unter dem Titel· Elementar-Naturlehre für Lehrer an Seminarien und gehobenen Volksschulen, wie auch zum Schul- und Selbstunterrichte methodisch bearbeitet. 26 Bogen Druck-Velinpap. Mit 294 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. geh. Preis 1 Thlr.

Henle, Prof. Dr. J., Handbuch der rationellen Pathologie. Erster Band: Einleitung und allgemeiner Theil. Dritte Auflage. Zweiter Band: Specieller Theil (in zwei Abtheilungen, erste Abthlng. in zweiter Auflage). gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 9 Thlr. 12 Ggr.

Hoffmeister, W., Die bis jetzt bekannten Arten aus der Familie der Regenwürmer. Als Grundlage zu einer Monographie dieser Familie. Mit Zeichnungen nach dem Leben von A. Hoffmeister. gr. 4. Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Hutchinson, John, Von der Capacität der Lungen und von den Athmungs-Functionen, mit Hinblick auf die Begründung einer genauen und leichten Methode, Krankheiten der Lungen durch das Spirometer zu entdecken. Aus dem Englischen übersetzt und mit Anmerkungen versehen von Dr. Samosch. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 20 Ggr.

Jones, M. H. B., Ueber Gries, Gicht und Stein. Zunächst eine Anwendung von Liebig's Thier-Chemie auf die Verhütung und Behandlung dieser Krankheiten. Deutsch bearbeitet und mit Noten von Dr. Herm. Hoffmann. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 20 Ggr.

Kellner, C., Das orthoskopische Ocular, eine neu erfundene achromatische Linsencombination, welche dem astronomischen Fernrohr, mit Einschluss des dialytischen Rohrs, und dem Mikroskop bei einem sehr grossen Gesichtsfeld ein vollkommen ungekrümmtes, perspectivisch richtiges, seiner ganzen Ausdehnung nach scharfes Bild ertheilt, sowie auch den blauen Rand des Gesichtsraumes aufhebt; zugleich als Anleitung zur Kenntniss aller Umstände, welche zu einer massgebenden Beurtheilung und richtigen Behandlungsart der optischen Instrumente, insbesondere des Fernrohrs, durchaus nöthig sind. Nebst einem Anhang: Zur Kenntniss und genauen Prüfung der Libellen oder Niveaus, von M. Hensoldt. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

Knapp, Prof. Dr. F., Lehrbuch der chemischen Technologie, zum Unterricht und Selbstudium bearbeitet. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. In drei Bänden. gr. 8. geh.
Preis des 1sten Bandes 3 Thlr., des 2ten Bandes 5 Thlr.

Knapp, Prof. Dr. F., Die Nahrungsmittel in ihren chemischen und technischen Beziehungen. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

Kolbe, Dr. Hermann, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie. In zwei Bänden. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zugleich als dritter und vierter Band zu Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie. Erschienen ist: 1. — 4. Lieferung.
Preis jeder Lieferung 12 Ggr.

Kopp, Dr. H., Geschichte der Chemie. In vier Bänden. gr. 8. Preis: 1. Bd. 2 Thlr. 12 Ggr., 2. Bd. 2 Thlr. 12 Ggr., 3. Bd. 2 Thlr., 4. Bd. 2 Thlr. 12 Ggr.

Kopp, Dr. H., Einleitung in die Krystallographie und in die krystallographische Kenntniss der wichtigeren Substanzen. Mit einem Atlas von 21 Kupfertafeln und 7 lithographirten Tafeln, Netze zu Krystallmodellen enthaltend. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 3 Thlr. 16 Ggr.
Preis für den Atlas von 21 Kupfertafeln und 7 lithographirten Tafeln mit Netzen aparte, quer 4. geh. Preis 1 Thlr. 20 Ggr.
» für die 7 Tafeln, Netze zu Krystallmodellen aparte, quer 4. geh. Preis 8 Ggr.

Kopp, Dr. H., Bemerkungen zur Volumtheorie. Mit specieller Beziehung auf Hrn. Prof. Schröder's Schrift: Die Molecularvolume der chemischen Verbindungen. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 20 Ggr.

Kurrer, Dr. Wilhelm Heinrich v., Das Bleichen der Leinwand und der leinenen Stoffe in den europäischen Ländern, von dem Standpunkte der Wissenschaft und der praktischen Erfahrungen beleuchtet, in steter Hinweisung auf eigene Beobachtungen, Erfahrungen und Ver-

fahrungsarten, und die verschiedenen Appreturen, mit einem Anhang über den gegenwärtigen Standpunkt und die neuesten Verfahrungsarten in der Kunst, baumwollene Stoffe jeder Gattung auf die schnellste, sicherste und unschädlichste Art, sowohl für den Druck als für den weissen Bedarf vollkommen weiss zu bleichen und zu appretiren. Zweite, durch Nachträge vermehrte Auflage. Mit 5 Kupfertafeln. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Leuckart, Dr. Rud., Ueber die Morphologie und die Verwandtschaftsverhältnisse der wirbellosen Thiere. Ein Beitrag zur Charakteristik und Classification der thierischen Formen. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 8 Ggr.

Liebig, Justus, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. Sechste Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Liebig, Justus, Die Thier-Chemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erste Abtheilung. Preis 1 Thlr. 8 Ggr.

Liebig, Justus, Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung im thierischen Organismus. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Liebig, Justus, Anleitung zur Analyse organischer Körper. Mit 82 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.; in engl. Leinen gebunden 20 Ggr.

Liebig, Justus, vollständiger Unterricht über das Verfahren Silber auf nassem Wege zu probiren. Deutsch bearbeitet nach Gay-Lussac. Mit 6 Kupfertafeln in Folio. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

Löhr, Math. Jos., Enumeratio der Flora von Deutschland und der angränzenden Länder im ganzen Umfange von Reichenbach's Flora germanica excursoria, vom Mittelländischen Meere bis zur Nord- und Ost-See. Geordnet nach dem natürlichen Systeme von De Candolle und der Reihenfolge von Koch's Synopsis, mit allen Synonymen, Varietäten und Fundorten, unter besonderer Berücksichtigung der Gegenden am Rheine 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Löwig, Prof. Dr. Carl, Chemie der organischen Verbindungen. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. 2 Bände. gr. 8. geh. Preis 11 Thlr. 8 Ggr.

Löwig, Prof. Dr. Carl, Grundriss der organischen Chemie. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 8 Ggr.

Mill, John Stuart, Die inductive Logik. Eine Darlegung der philosophischen Principien wissenschaftlicher Forschung, insbesondere der Naturforschung. Nach dem Englischen bearbeitet von Dr. J. Schiel. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 16 Ggr.

Mohl, Hugo von, Grundzüge der Anatomie und Physiologie der vegetabilischen Zelle. Aus Rud. Wagner's Handwörterbuche der Physiologie besonders abgedruckt. Mit einer Kupfertafel und 52 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinp. geh. Preis 1 Thlr.

Mohr, Dr. F., Commentar zur Preuss. Pharmacopoe, nebst Uebersetzung des Textes. Nach der sechsten Auflage der Pharmacopoea Borussica bearbeitet. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Zwei Bände. Preis 5 Thlr. 8 Ggr.

Mohr, Dr. F., Lehrbuch der pharmaceutischen Technik. Nach eigenen Erfahrungen bearbeitet. Für Apotheker, Chemiker, chemische Fabrikanten, Aerzte und Medicinalbeamte. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 441, darunter 169 neuen, in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

**Moll, C. L. und F. Reuleaux,** Constructionslehre für den Maschinenbau. Zwei Bände. Erster Band, nebst einem Atlas von 35 Tafeln in Imperial-Format und zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erschienen ist:
Erste Lieferung mit 10 Tafeln. Preis 3 Thlr. 16 Ggr.

**Moll, C. L. und F. Reuleaux,** Die Festigkeit der Materialien, namentlich des Guss- und Schmiedeisens. Zunächst für Ingenieure und polytechnische Schulen. Besonderer Abdruck aus der „Constructionslehre für den Maschinenbau". Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

**Moll-Delaunay,** Die reine und angewandte Elementar-Mechanik. Für Gewerbe- und Realschulen, sowie für den Selbstunterricht. Zum Theil auf Grundlage von Delaunay's „Cours élémentaire de Mécanique" bearbeitet. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Erste Lieferung, enthaltend: Die Statik fester Körper. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

**Müller-Pouillet,** Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Zwei Bände, zusammen 89 Bogen gr. 8. (mit 1404 in den Text eingedruckten Holzschnitten, 5 farbigen und 3 schwarzen Kupfertafeln) enthaltend. Satinirtes Velinpap. geh. Compl. Preis 6 Thlr. 16 Ggr.

**Müller, Prof. Dr. J.,** Supplemente zur ersten Auflage von Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

———, Desgleichen zur zweiten Auflage etc. etc. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

**Müller, Prof. Dr. J.,** Grundriss der Physik und Meteorologie. Für Lyceen, Gymnasien, Gewerbe- und Realschulen, sowie zum Selbstunterrichte. Mit 556 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Vierte vermehrte u. verbesserte Aufl. gr. 8. Fein Velinp. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

**Müller, Prof. Dr. J.,** Grundzüge der Krystallographie. Mit 123 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

**Müller, Prof. Dr. J.,** Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik. In ihrem Zusammenhange dargestellt. In zwei Bänden. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Erster Band complet. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 5 Thlr.

**Müller, Dr. Johannes, und Dr. Fr. Herm. Troschel,** System der Asteriden. Mit 12 Kupfertafeln. gr. 4. Velinpap. geh. Preis 9 Thlr.

**Müller, P.,** Handbuch für Bierbrauer. Eine wissenschaftlich-praktische Anleitung zum Bierbrauen im ganzen Umfange des Gewerbes. Mit Rücksicht auf die neuesten Erfahrungen und Verbesserungen im Braufache und unter Beifügung der verschiedenen Braumethoden in Baiern und anderen Ländern. Nach den besten Quellen und vieljährigen eigenen Erfahrungen bearbeitet. Mit einem Vorworte von Prof. Dr. Jul. Otto. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 8 Ggr.

**Mulder, Prof. G. J.,** Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie. Mit eigenen Zusätzen des Verfassers für diese deutsche Ausgabe seines Werkes. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Complet in zwei Abtheilungen. Mit 8 colorirten und 10 schwarzen Kupfertafeln. Preis 6 Thlr.

**Oersted, H. C.,** Der mechanische Theil der Naturlehre. Mit 248 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

**Orfila, M.**, Lehrbuch der Toxicologie. Nach der fünften, umgearbeiteten, verbesserten und vielfach vermehrten Auflage aus dem Französischen mit selbständigen Zusätzen bearbeitet von Dr. G. Krupp. Zwei Bände. gr 8. Velinpap. geh. Preis 5 Thlr.

**Otto, Prof. Dr. F. J.**, Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe. Zum Gebrauche bei Vorlesungen über landwirthschaftliche Gewerbe und zum Selbstunterricht für Landwirthe, Cameralisten und Techniker. Vierte durch Zusätze vermehrte Auflage, bearbeitet unter Mitwirkung von Prof. C. Siemens. In zwei Abtheilungen. Erste Abtheilung mit 4 Stahlstichtafeln in quer Folio und 221 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis des completen Werkes 5 Thlr.

**Otto-Graham's** ausführliches Lehrbuch der Chemie. Dritte umgearbeitete Auflage. Erster und zweiter Theil, die anorganische Chemie enthaltend. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Satinirt. Velinpap. geh. In Lieferungen von 6 Bogen oder in Doppellieferungen von 12 Bogen. Preis für jede Lieferung 12 Ggr. Erschienen ist: Zweiten Bandes erste bis einundzwanzigste Lieferung. (Bd. II. Abthlg. 1, Liefrg. 1—8; Abth. 2, Liefrg. 1—9; Abth. 3, Liefrg. 1—4.) Dritter und vierter Band, die organische Chemie enthaltend, siehe unter Kolbe.

**Plagge, Dr. M. W.**, Handbuch der Pharmakodynamik für Aerzte, Wundärzte und Studirende. Nach den neuesten Erfahrungen des In- und Auslandes, wie auch nach eigener dreissigjähriger Erfahrung am Krankenbette kritisch bearbeitet. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

**Plagge, Dr. M. W.**, Arzneiverordnungslehre, kritische, ärztliche und wundärztliche. Nach dem heutigen Standpunkte der Chemie und Medicin und mit besonderer Rücksicht auf Einfachheit und Wohlfeilheit der Verordnungen bearbeitet. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

**Pressler, Max. Rob.**, Der Messknecht und sein Praktikum. Ein populäres und universelles Mess- und Berechnungs-Brieftascheninstrument und Taschenhandbuch zur vereinfachten und selbständigen Erledigung der im bürgerlichen, technischen und wissenschaftlichen Leben vorkommenden und ohne specifische Hülfsmittel schwer oder gar nicht ausführbaren Arbeiten der gesammten Mathematik. Für Gelehrt und Ungelehrt in allen Gebieten der Praxis, vornehmlich in denen der Staats-, Land- und Forstwirthschaft, des Militär-, Ingenieur-, Maschinen- und Fabrikwesens; Strassen-, Eisenbahn-, Berg-, Hoch- und Wasserbaues u. s. w.; sowie für gewerbliche und humanistische Schulen aller Art. Zweite gänzlich umgearbeitete und bedeutend vervollkommnete Auflage. Mit 483 in den Text eingedruckten Holzschnitten und dem fertigen Messknechts-Instrumente. 8. Velinpap. In Pergamentband 2 Thlr. 16 Ggr. In englisch Leinen gebunden 2 Thlr. 12 Ggr.

**Pressler, M. R.**, Der Messknecht als Mastknecht. Ein einfaches und überraschend sicheres Verfahren, das Lebend- wie das Schlachtgewicht der Thiere, namentlich des Rindviehs, aus dem gemessenen Umfange vollständiger und genauer als nach jeder der bisherigen Band- und Tabellen-Methoden aus der Tafel des landwirthschaftlichen Messknechts nach jedem beliebigen landüblichen Maasse und Gewichte abzuleiten. Für Landwirthe, Viehmaster, Viehhändler, sowie zum Gebrauche für landwirthschaftliche Lehranstalten entworfen und beschrieben. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. 8. Fein Velinpap. cart. Preis 12 Ggr.

**Rathke, D. H.**, Ueber die Entwickelung der Schildkröten. Untersuchungen. Mit 10 Steindrucktafeln. 4. Fein Velinpap. geh. Preis 8 Thlr.

**Rees, G. Owen**, über Nierenkrankheiten mit eiweisshaltigem Urin (Morbus Brightii). Aus dem Englischen von Dr. med. Rosztok. gr. 8. Velinpap. Geh. Preis 12 Ggr.

**Regnault, Victor und Adolph Strecker.** Kurzes Lehrbuch der Chemie. In zwei Bänden. Erster Band, zweite Auflage. Anorganische Chemie. Zweiter Band. Organische Chemie von Adolph Strecker. Erster Bd. gr. 12. Sat. Velinpap. Mit 142 Holzschnitten. Preis 2 Thlr. Zweiter Bd. gr. 12. Sat. Velinpap. Mit 41 Holzsch. Preis 1 Thlr. 12 Ggr.

Valentin, Prof. Dr. G., Lehrbuch der Physiologie des Menschen. Für Aerzte und Studirende. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Zwei Bände. Mit 3 Kupfertafeln und 630 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 11 Thlr. 16 Ggr.

Valentin, Prof. Dr. G., Nachträge zur zweiten Auflage vom Lehrbuche der Physiologie des Menschen. Die wichtigsten während des Druckes und bis Ende 1850 veröffentlichten Thatsachen enthaltend. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Valleix, F. L. J., Abhandlung über die Neuralgien. Nach der französischen Originalausgabe für deutsche Aerzte übersetzt und mit einigen Zusätzen begleitet von K. G. Gruner. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 16 Ggr.

Vogelgesang, Moritz, Lehrbuch der Eisenemaillirkunst. Mit 2 Kupfertafeln in gross Folio. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

Vogt, Carl, Lehrbuch der Geologie und Petrefactenkunde. Zum Gebrauch bei Vorlesungen und zum Selbstunterricht. Zwei Bände. Mit 16 Kupfertafeln und 1136 Illustrationen in Holzstich. Zweite vermehrte und gänzlich umgearbeitete Auflage. gr. 8. Sat. Velinpap. geh. Preis für das vollständige Werk 7 Thlr. 12 Ggr.

Vogt, C., Natürliche Geschichte der Schöpfung des Weltalls, der Erde und der auf ihr befindlichen Organismen, begründet auf die durch die Wissenschaft errungenen Thatsachen. Aus dem Englischen nach der sechsten Auflage. Mit 134 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

Weber, Ernst Heinrich, Die Lehre vom Tastsinne und Gemeingefühle auf Versuche gegründet. Für Aerzte und Philosophen besonders abgedruckt aus Rud. Wagner's Handwörterbuche der Physiologie. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

Weber, R., Atomgewichtstabellen zur Berechnung der bei analytisch chemischen Untersuchungen erhaltenen Resultate. Zugleich als Nachtrag zum Handbuche der analytischen Chemie von Heinrich Rose. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Weisbach, Prof. J., Lehrbuch der Ingenieur- und Maschinenmechanik. Mit den nöthigen Hülfslehren aus der Analysis für den Unterricht an technischen Lehranstalten, sowie zum Gebrauch für Techniker bearbeitet. Zweite verbesserte und vervollständigte Auflage. In drei Theilen. Mit gegen 2000 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erschienen ist Bd. I., Preis $3^2/_3$ Thlr. Bd. II., Preis 4 Thlr. Bd. III., 1 — 6. Liefrg. Preis jeder Lieferung 12 Ggr.

Weisbach, Prof. Dr. J., Der Ingenieur, Sammlung von Tafeln, Formeln und Regeln der Arithmetik, Geometrie und Mechanik. Für praktische Geometer, Mechaniker, Baumeister und Techniker überhaupt bearbeitet. Zweite unveränderte Auflage. Mit 282 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Taschenformat.
Preis: geh. $1^1/_2$ Thlr., in engl. Leinen geb. $1^2/_3$ Thlr.

Wigand, Fr. Albert, Intercellularsubstanz und Cuticula. Eine Untersuchung über das Wachsthum und die Metamorphose der vegetabilischen Zellenmembran. Mit zwei Tafeln Abbildungen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 12 Ggr.

Wigand, Dr. Albert, Der Baum. Betrachtungen über Gestalt und Lebensgeschichte der Holzgewächse. Mit 2 Tafeln Abbildungen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 12 Ggr.

Wigand, Dr. Albert, Botanische Untersuchungen. Mit 6 Tafeln Abbildungen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis $1^1/_3$ Thlr.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Im Verlage von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig ist erschienen:

Anleitung zur

# quantitativen chemischen Analyse

oder

## die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

Für Anfänger und Geübtere bearbeitet

von

**Dr. C. REMIGIUS FRESENIUS,**

**Professor der Chemie und Physik am landwirthschaftlichen Institute zu Wiesbaden und Vorsteher des chemischen Laboratoriums daselbst.**

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 3 Thlr. 8 Ggr.

**Dritte sehr vermehrte und verbesserte Auflage.**

Professor Fresenius' „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse" reiht sich ihrem ganzen Plane nach seiner „Anleitung zur qualitativen Analyse" als zweiter Theil an, so dass beide zusammen eine vollständige Anleitung zur einfacheren chemischen Analyse enthalten.

Bei der Ausarbeitung der vorliegenden Schrift hatte der Herr Verfasser einerseits im Auge sie zu einem geeigneten Leitfaden beim praktischen Unterrichte in den chemischen Laboratorien zu machen, andererntheils aber sollte sie auch denjenigen jungen Chemikern, welche, wie z. B. ein grosser Theil der Pharmaceuten, auf Selbstbelehrung angewiesen sind, ein treuer Führer und Rathgeber bei ihren Arbeiten sein und ihnen den Mangel des Lehrers so viel als möglich ersetzen. Möge das Werk dazu beitragen, die für alles tiefere und gründliche Eindringen in die Chemie so unentbehrliche quantitative Analyse zum Gemeingute eines grösseren Publikums zu machen, möge es namentlich auch den Pharmaceuten, Technikern und Landwirthen, für welche das Buch vornemlich mit bestimmt ist, wesentlich nützen.

---

Anleitung zur

# qualitativen chemischen Analyse

oder

## die Lehre von den Operationen, von den Reagentien und von dem Verhalten der bekannteren Körper zu Reagentien

sowie

systematisches Verfahren zur Auffindung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

Für Anfänger und Geübtere bearbeitet

von

**Dr. C. REMIGIUS FRESENIUS,**

**Professor der Chemie und Physik am landwirthschaftlichen Institute zu Wiesbaden und Vorsteher des chemischen Laboratoriums daselbst.**

Mit einem Vorworte von Justus Liebig.

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

**Achte verbesserte Auflage.**

Von diesem wichtigen Werke, welches für den praktischen chemischen Unterricht in den Laboratorien, sowie zur Selbstbelehrung Aller, denen die Chemie Fach- oder Hülfswissenschaft ist, bestimmt ist, wurde abermals eine neue, die achte, Auflage nöthig. Ueber den Werth und die Bedeutung desselben spricht sich das Vorwort Liebig's aus; die Einführung des Buches in die meisten und angesehensten Laboratorien, seine weite Verbreitung unter den Pharmaceuten, Technikern und Landwirthen, sowie die rasche Folge der Auflagen bieten die Belege dafür. Die siebente Auflage war vermehrt mit einem neuen Abschnitt über die Analyse der Silicate, der natürlichen Gewässer, insbesondere auch der Mineralwasser und ihrer Sinterabsätze, der Ackererde und der Pflanzenaschen, sowie über die Auffindung der unorganischen Gifte, insonderheit des Arsens und der Blausäure, in gerichtlichen Fällen; die achte Auflage, abermals sorgsam durchgearbeitet, hat eine Vermehrung erhalten durch neue Methoden zur Trennung des Arsens, Zinns und Antimons, sowie zur Auffindung der Alkaloide in gerichtlichen Fällen. Die in dem Buche enthaltenen Methoden sind nicht am Schreibtische gemacht, sondern haben sich grossentheils bei den zahlreichen von dem Verfasser oder unter sei- Leitung ausgeführten analytischen Arbeiten allmälig ausgebildet und sind prak- bewährt.

Im Verlage von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig ist erschienen:

# Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie,

in Verbindung mit mehren Gelehrten herausgegeben

von

Dr. J. LIEBIG, Dr. J. C. POGGENDORFF und Dr. FR. WÖHLER,
Professoren an den Universitäten zu München, Berlin und Göttingen.

Redigirt von

Dr. HERM. KOLBE,
Professor der Chemie an der Universität zu Marburg

Mit Kupfern und in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erster Subscriptionspreis à Lieferung 16 Ggr.

Erschienen sind: erste bis vierunddreissigste Lieferung (Bd. I — V. und Bd VI, Lieferung 1 und 2), die Buchstaben A bis P enthaltend.

Die Herren Herausgeber dieses Wörterbuches der Chemie haben es lebhaft bedauert, dass häufig Störungen im regelmässigen Fortgange des vom Publikum so günstig aufgenommenen Werks eingetreten sind, deren Beseitigung nicht immer in ihrem guten Willen lag.

Der Hauptgrund der Stockungen und die Hauptschwierigkeit für den regelmässigen Fortgang lag in der durch amtliche und wissenschaftliche Arbeiten vielfach überlasteten Stellung der Herren Herausgeber; sie konnten die eigentliche Redaction nicht genügend überwachen, wodurch Verzögerungen in der Einlieferung der Artikel, Unterbrechungen u. s. w. herbeigeführt wurden.

Um allen Anständen und den Ursachen der Verzögerung, welche die Erfahrung herausgestellt hat, vollständig zu begegnen und ebensowohl einen raschen als regelmässigen Fortgang des Unternehmens zu sichern, ist eine eigene Redaction für das Wörterbuch begründet worden.

Diese Redaction hat Herr Professor Hermann Kolbe übernommen, der ihr seine Kräfte vorzugsweise widmet; die Herren Herausgeber sind nach wie vor eifrige Mitarbeiter geblieben.

Damit sind alle Schwierigkeiten vollständig gehoben und wir glauben nachhaltig einen regelmässigen und raschen Fortgang verbürgen zu können, der sich durch promptes Erscheinen der folgenden Lieferungen am besten bethätigen wird.

Die 13. Lieferung wurde im December 1847 ausgegeben, die 14. im März 1848, die 15. im September, die 16. im November, die 17. und 18. im December, die 19. im Juli 1849, die 20. im October, die 21. im December, die 22. im März 1850, die 23. im Juli, die 24. im October, die 25. im December, die 26. Lieferung im Januar 1851, die 27. im October, die 28. im December, die 29. im December 1852, die 30. im August, die 31. und 32. im December 1853 und die 33. und 34. im December 1854.

## Supplement

zu dem Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie,

herausgegeben von

Dr. J. LIEBIG, Dr. J. C. POGGENDORFF und Dr. FR. WÖHLER,

redigirt von

Dr. HERM. KOLBE.

Erste bis sechste Lieferung. Subscriptionspreis à Lieferung 16 Ggr.

In dem Zeitraume, welcher seit dem Erscheinen der ersten Hefte des Werkes bis zur Beendigung des zweiten Bandes, in Folge erst jetzt vollständig beseitigter Hemmungen, die früher den regelmässigen Fortgang desselben so häufig unterbrochen haben, verflossen, ist die Wissenschaft mit einer Menge der wichtigsten Entdeckungen bereichert, von denen eine grosse Zahl gerade in den beiden ersten Bänden hätte Platz finden müssen. — Um dem hierdurch entstandenen grossen Bedürfniss abzuhelfen, und das Ganze mit dem augenblicklichen Stande der Wissenschaft wieder in's Niveau zu bringen, ist die Herausgabe eines Supplementes veranstaltet. Dasselbe ist vorerst ausschliesslich zur Ergänzung der beiden ersten Bände bestimmt und vorläufig mit der sechsten Lieferung geschlossen.

---

## Der Paramorphismus

und

seine Bedeutung in der Chemie, Mineralogie und Geologie.

Von

Dr. THEODOR SCHEERER,
Professor der Chemie an der Königl. Sächsischen Bergakademie zu Freiberg.

8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

II 12.
J. 11.

# AUSFÜHRLICHES LEHRBUCH DER ORGANISCHEN CHEMIE.

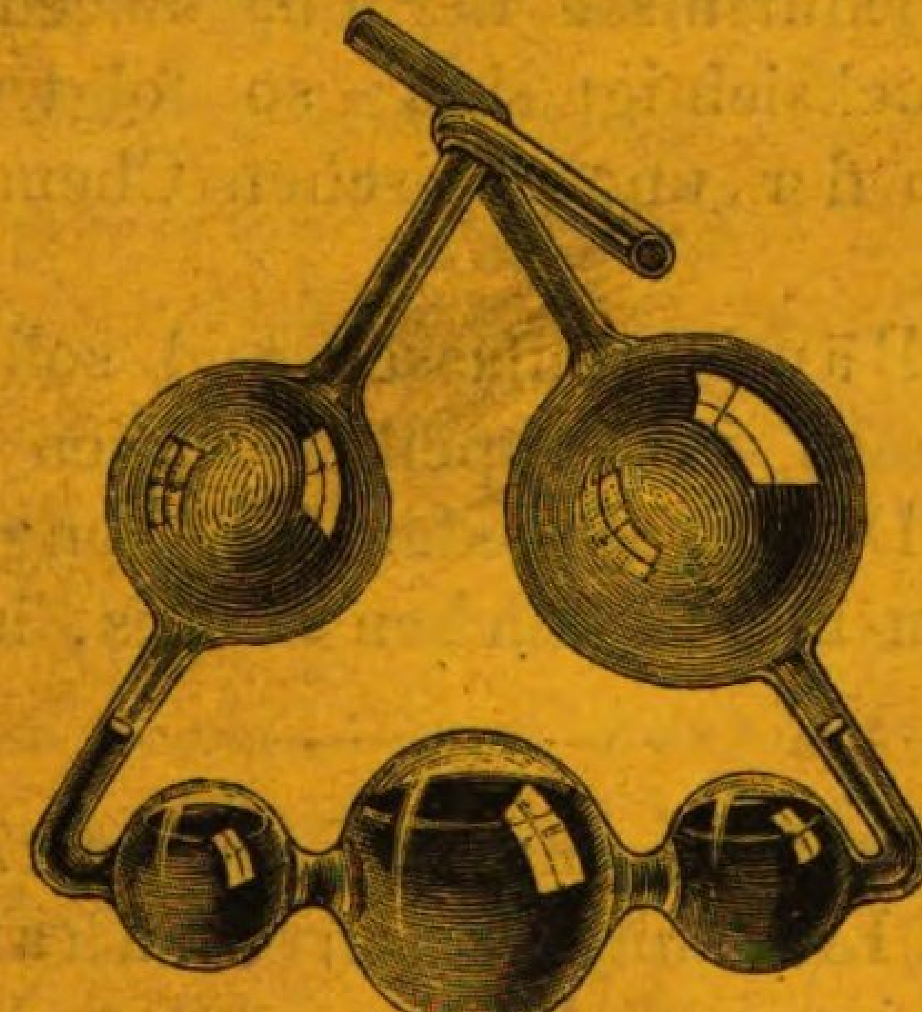
VON

Dr. HERMANN KOLBE,

ordentlichem Professor der Chemie an der Universität zu Marburg.

ZUGLEICH
ALS DRITTER UND VIERTER BAND
ZU
GRAHAM-OTTO'S
AUSFÜHRLICHEM LEHRBUCH
DER
CHEMIE.

Bayerische Berg-, Hütten- und Salzwerke Aktiengesellschaft
Bibliothek
Gruppe II J
B Nr. 61



BIBLIOTHEK
DER K.B. GENERAL
BERGW. U. SALINEN
ADMINISTR.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

IN ZWEI BÄNDEN.

ERSTER BAND.

**FÜNFTE LIEFERUNG.**

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.
1 8 5 5.

zu BHS II J 61-1

# A n k ü n d i g u n g.

---

Professor Dr. Kolbe hat sich auf den Wunsch des Medicinalraths Professor Dr. Otto, dessen Zeit sowohl durch Berufsgeschäfte, wie durch seine übrigen rühmlichst bekannten literarischen Arbeiten übermässig in Anspruch genommen ist, um so lieber bereit erklärt, den organischen Theil des Graham-Otto'schen Lehrbuches der Chemie zu bearbeiten, als er aus Erfahrung weiss, wie sehr ein grösseres Lehrbuch der organischen Chemie gegenwärtig ein allgemeines Bedürfniss geworden ist.

Es muss jedoch hierbei ausdrücklich bemerkt werden, dass Professor Kolbe's Arbeit eine durchaus selbstständige und nach eigenem Plane ausgeführte ist, welche nur durch die äussere Verbindung mit der Graham-Otto'schen unorganischen Chemie zusammenhängt, mit der in England erschienenen organischen Chemie von Graham aber nicht in der mindesten Beziehung steht. Sie wird den dritten und vierten Band **für alle drei Auflagen** des Graham-Otto'schen Lehrbuches der Chemie bilden.

Professor Kolbe's Lehrbuch der organischen Chemie ist nicht bloss dazu bestimmt, den Anfänger in die Wissenschaft einzuführen, sondern es soll auch zugleich dem schon Erfahrenern eine allgemeine Uebersicht über den Stand der heutigen organischen Chemie geben, ihn zum eigenen Urtheil anregen und zur Anstellung selbstständiger Versuche befähigen.

Wenn ausserdem die Bedürfnisse der Pharmaceuten und Mediciner so weit wie thunlich besonders berücksichtigt sind, so folgt dieses Lehrbuch hierin der Richtung, welche bereits in der unorganischen Chemie von Otto mit seltenem Geschick eingeschlagen ist.

Das Werk wird zwei Bände umfassen und soll in Lieferungen von 6 Bogen, so oft als thunlich auch in Doppellieferungen von 12 Bogen erscheinen, welche sich rasch folgen. Der Preis jeder Lieferung grössesten Octavformates und compressen, aber klaren und deutlichen Satzes, ist $\frac{1}{2}$ Thlr.

---

Zugleich machen wir bekannt, dass wir unserer Zusage gemäss, die früher erschienenen beiden ersten Lieferungen von Graham-Otto's organischer Chemie, gegen die erschienenen beiden ersten Lieferungen von Kolbe's organischer Chemie, ohne weitere Entschädigung in der Weise umzutauschen bereit sind, dass uns die Käufer der Ersteren die beiden Lieferungen durch die Buchhandlung, von welcher sie die Fortsetzungen zu beziehen wünschen, zurücksenden, und dafür die beiden ersten Lieferungen der Letzteren ohne Berechnung empfangen. Wir glauben in dieser Weise unserer Verpflichtung gegen das betreffende Publikum vollkommen zu genügen, indem wir an Stelle des unvollendet gebliebenen Werkes die entsprechenden Lieferungen des Werkes gratis gewähren, welches jenes ersetzen soll.

Braunschweig, Juni 1855.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Eduard Vieweg.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Auch mit Brom und Jod vereinigt sich das Vinylwasserstoffgas direct zu flüssigem Vinylbromür-Bromwasserstoff und festem Vinyljodür-Jodwasserstoff. — Einfach Chlorjod absorbirt es ebenfalls und erzeugt damit eine farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, welche bei 0° C. fest wird (vielleicht Vinyljodür-Chlorwasserstoff, $(C_4H_3)J.HCl$). — Schwefelchlorid verwandelt sich damit in eine übelriechende, zähe Flüssigkeit von noch unbekannter Zusammensetzung.

In höherer Temperatur, z. B. wenn man das Vinylwasserstoffgas durch eine rothglühende Porzellanröhre leitet, zerfällt es in Methylwasserstoff und Kohle, $(C_4H_3)H = (C_2H_3)H + 2C$, gewöhnlich unter gleichzeitiger Bildung von etwas brenzlichem Oel und anderen schwer flüchtigen Kohlenwasserstoffen. Sind dabei Metalle gegenwärtig, geschieht z. B. das Glühen in einer eisernen Röhre, so bilden sich meistens Kohlenmetalle. — Auch durch elektrische Funken, wenn man dieselben in grosser Anzahl durch einen mit Vinylwasserstoff gefüllten Raum hindurchschlagen lässt, wird es unter Verdoppelung seines Volumens allmälig in Wasserstoffgas und Kohle zerlegt.

## Vinylchlorür-Chlorwasserstoff.

Syn.: Oel des ölbildenden Gases; Oel der holländischen Chemiker; holländische Flüssigkeit. — Elaylchlorür (Berzelius); Acetylchlorür-Chlorwasserstoff (Liebig); Chlorätherin (Mitscherlich); Chlorkohlenwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_4H_4Cl_2 = (C_4H_3)Cl.HCl$. — Diese von den oben genannten vier holländischen Chemikern entdeckte Verbindung ist ein farbloses, wasserhelles Liquidum von angenehmem, süsslichem, ätherartigem Geruch und brennendem Geschmack, im Wasser unlöslich und darin untersinkend, in Alkohol und Aether leicht löslich. Es siedet bei 85° C.; sein specif. Gewicht beträgt 1,28; das seines Dampfes ist 3,4434 (Gay-Lussac), einer Condensation von 1 Vol. Vinylchlorür mit 1 Vol. Chlorwasserstoff zu 1 Vol. entsprechend, nämlich:

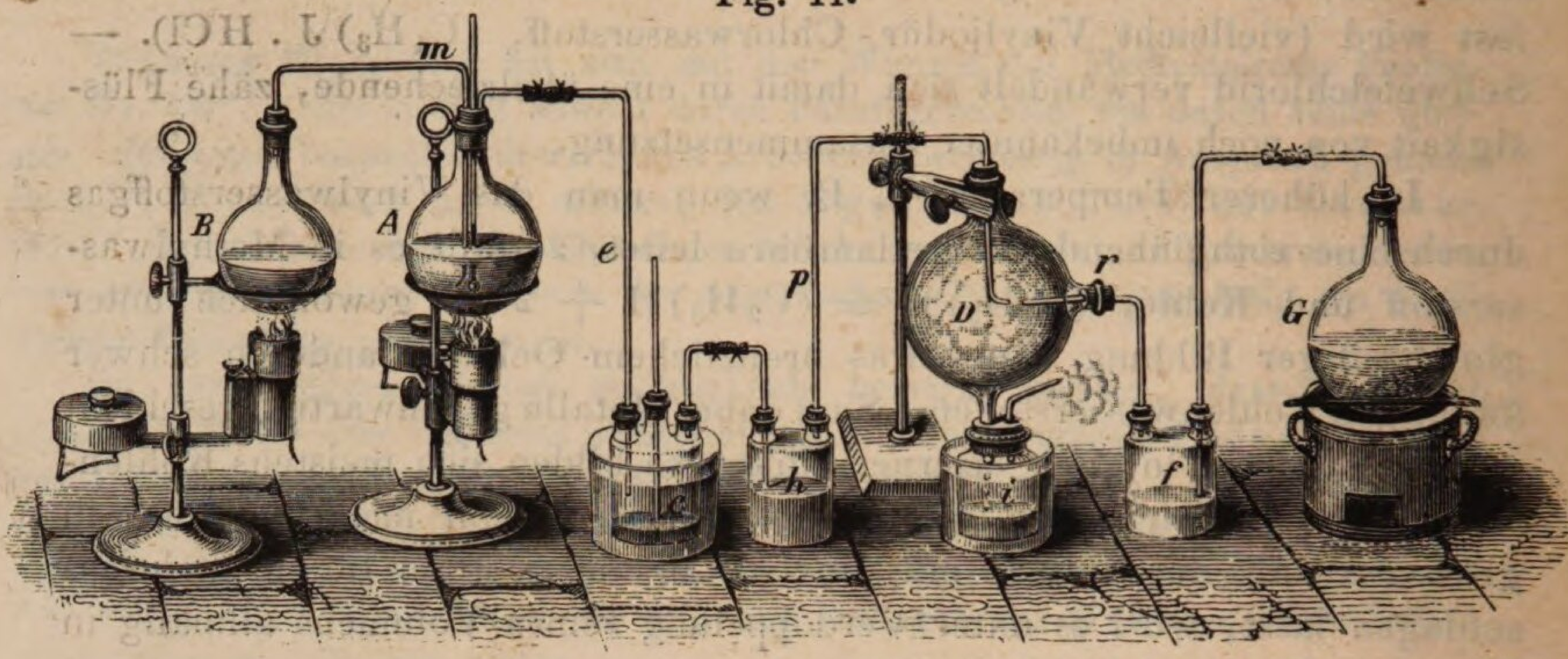
| | |
|---|---|
| 1 Vol. Vinylchlorür . . . . . . . . | 2,163 |
| 1 Vol. Chlorwasserstoff . . . . . . . | 1,261 |
| 1 Vol. Vinylchlorür-Chlorwasserstoff . | 3,424. |

Es brennt mit leuchtender, grün gesäumter Flamme unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen.

Das Vinylchlorür-Chlorwasserstoff entsteht durch unmittelbare Vereinigung von Chlor und Vinylwasserstoff, wenn beide, im feuchten Zustande gemengt, dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt werden. Im vollkommen trocknen Zustande wirken sie wenig auf einander ein, und es bedarf in diesem Falle des directen Sonnenlichtes, um den Process einzuleiten, wobei jedoch leicht heftige Explosion und totale Zerstörung erfolgt. Die Darstellung grösserer Mengen desselben geschieht am besten

auf die Weise, dass man Vinylwasserstoffgas und Chlorgas im gleichmässigen Strome in einen grossen Glasballon treten lässt, etwa von der Form des Fig. 11 abgebildeten Ballons *D*, welcher zwei durch Körke leicht

Fig. 11.




verschliessbare Oeffnungen hat und unten in eine offene Spitze ausläuft. Diese Spitze mündet durch einen doppelt durchbohrten Kork in ein darunter stehendes Glasgefäss, welches zur Aufnahme des flüssigen Productes bestimmt ist, und zu diesem Zwecke ausserdem noch von aussen durch kaltes Wasser gut abgekühlt wird. Die in dem Korke neben jener luftdicht eingesetzte, rechtwinklig gebogene Glasröhre, welche beliebig verlängert werden kann, und am besten in einen Schornstein oder ins Freie mündet, ist zur Wegführung der nicht condensirten, meist salzsäurehaltigen Gase bestimmt. Zur Entwickelung des Vinylwasserstoffs dient eine ähnliche Vorrichtung, wie sie schon S. 350 beschrieben ist. Dieses Gas, welches durch Einleiten der Alkoholdämpfe aus dem Kolben *B* in die bei 165° C. siedende, im Kolben *A* enthaltene Mischung von Schwefelsäure und Wasser erzeugt und durch die Gasleitungsröhre *e* fortgeführt wird, streicht zuerst durch die nur wenig Wasser enthaltende, von aussen gut abgekühlte Woulff'sche Flasche *c* *), worin sich der grösste Theil der gebildeten Wasserdämpfe nebst Alkoholdämpfen condensirt, von da in eine zweite, halb mit Wasser gefüllte ähnliche Flasche *h*, und geht dann durch die Röhre *p* in den Glasballon *D*. Von der anderen Seite tritt das aus dem Kolben *G* entwickelte, in *f* gewaschene Chlorgas durch den Tubulus *r* in den Ballon ein. Die zur Reinigung des Vinylwasserstoffs und Chlors bestimmten Woulff'schen Flaschen *h* und *f* dienen zugleich dazu, um die Geschwindigkeit, womit die Gase von beiden Seiten

*) Statt der Woulff'schen Flasche, wie sie Fig. 11 abgebildet ist, bedient man sich besser eines grösseren Gefässes, woraus der Boden abgesprengt ist, und welches dann in einen Eimer mit kaltem Wasser so tief eingesenkt wird, dass eben nur die Tubulus desselben daraus hervorragen. Auf diese Weise gelangen die aus dem Kolben *A* entweichenden heissen Dämpfe mit einer möglichst grossen, sich stets erneuernden Menge kalten Wassers in Berührung.

in den Ballon einströmen, zu erkennen, und darnach die Entwickelung derselben zu reguliren. — Man beginnt mit dem Einleiten des Chlors in den Ballon nicht eher, als bis derselbe ganz mit Vinylwasserstoffgas gefüllt ist, und regulirt nachher die Gasströme so, dass letzteres stets im Ueberschuss vorhanden bleibt. Die Vereinigung der beiden Gase erfolgt sogleich, wenn der Ballon dem zerstreuten Tageslichte ausgesetzt ist, und man sieht alsdann die Wände desselben inwendig sich mit feinen, ölartigen Tropfen bekleiden, welche, zu grösseren Tropfen vereinigt, alsbald in das untere Gefäss abfliessen. Da jener Process von Wärmeentwickelung begleitet ist, so erfolgt, namentlich bei raschem Eintreten der Gase, leicht eine Entflammung im Inneren des Ballons unter Ausscheidung von Kohle; und es ist daher nöthig, denselben von Zeit zu Zeit durch nasse Tücher abzukühlen.

Da Vinylwasserstoff und Chlor zu gleichen Volumen sich zu Vinylchlorür-Chlorwasserstoff vereinigen, so sollte eigentlich freie Chlorwasserstoffsäure hierbei nicht entstehen. Gleichwohl ist jener Process in der Regel von einer Salzsäurebildung begleitet. Dieselbe kann verschiedene Ursachen haben, und rührt entweder von einem Gehalt des Vinylwasserstoffs an Aether oder Alkoholdampf her, oder das erzeugte Vinylchlorür-Chlorwasserstoff erleidet durch zufällig im Ueberschuss einwirkendes Chlorgas eine weitere Zersetzung unter Bildung von Salzsäure und chlorreicheren Substitutionsproducten. Endlich scheint auch die Gegenwart von Feuchtigkeit bei der Umwandlung des Vinylwasserstoffs in Vinylchlorür-Chlorwasserstoff eine partielle Zersetzung des letzteren (einen *status nascens*) in Vinyloxyd-Chlorwasserstoff und Salzsäure zu veranlassen.

Das auf die beschriebene Weise erhaltene ölartige rohe Product enthält, ausser Salzsäure oder etwas Chlor, noch andere chlorhaltige Zersetzungsproducte des den Vinylwasserstoff bei seiner Bereitung so leicht begleitenden Aethyloxyds, ferner das so eben erwähnte Vinyloxyd-Chlorwasserstoff, und endlich meist auch noch weitere Substitutionsproducte des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs selbst beigemengt. Um diese zu trennen, wird jenes zuerst wiederholt mit Wasser und verdünnter wässeriger Kalilauge, darauf mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt und aus dem Wasserbade davon abdestillirt, und letzteres so oft wiederholt, als noch die Schwefelsäure davon gefärbt wird. Das Destillat wird hierauf noch einmal mit Wasser geschüttelt, dann über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen, bis man jene Verbindung von constantem Siedepunkte (85° C.) erhält.

Statt des Chlorgases kann man sich zur Darstellung des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs auch des fünffach Chlorantimons bedienen, welches das Vinylwasserstoffgas in reichlicher Menge absorbirt und dadurch zu dreifach Chlorantimon reducirt wird. Wenn man das Product, wahrscheinlich eine Verbindung von dreifach Chlorantimon mit Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, erhitzt, so destillirt letzteres in die Vorlage über. Man unterbricht die Destillation, sobald sich aus dem Uebergehenden auf Zusatz von Was-

ser kein Oel mehr abscheidet. Das Destillat wird auf dieselbe Weise, wie zuvor angegeben, gereinigt.

Ueber das chemische Verhalten des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs ist Folgendes bekannt. Es absorbirt Chlorgas leicht und in beträchtlicher Menge, wobei verschiedene Substitutionsproducte entstehen, deren Endglied das Kohlensesquichlorid ist:

Vinylchlorür-Chlorwasserstoff . . . . . . $(C_4H_3)Cl.HCl$,

Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff . . . . $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)Cl.HCl$,

Dichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff . . . $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)Cl.HCl$,

Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff . . . $(C_4Cl_3)Cl.HCl$,

Kohlensesquichlorid . . . . . . . . . . $C_4Cl_6$ oder $C_2Cl_3$.

Die näheren Angaben über diese Abkömmlinge des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs finden sich weiter unten.

Kalium, in flüssigem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff erwärmt, bläht sich zu einer weissen porösen Masse auf, während Vinylchlorürgas, mit Wasserstoff gemengt, entweicht. — Ammoniakgas, in siedendes Vinylchlorür-Chlorwasserstoff geleitet, verwandelt sich damit in Chlorammonium und ein brennbares Gas von noch unbekannter Natur. Es wäre interessant, zu prüfen, ob hierbei nicht eine neue Ammoniakbase, das Vinylamin: $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_2\end{matrix}\right\}N$, entsteht.

Wässerige, concentrirte Kalilauge bewirkt selbst bei 100° C. keine Veränderung, ebenso wenig wie concentrirte Schwefelsäure. Weingeistige Kalilauge dagegen zersetzt jene Verbindung schon in der Kälte in Chlorkalium, welches sich abscheidet, und Vinylchlorür, $(C_4H_3)Cl$, welches in der Flüssigkeit gelöst bleibt und bei gelindem Erwärmen gasförmig entweicht.

Ueber das Verhalten des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs gegen einfach und mehrfach Schwefelkalium in alkoholischer Lösung sind vor langer Zeit Versuche von Löwig und Weidmann angestellt. Dieselben erhielten auf diesem Wege verschiedene schwefelhaltige Producte, von denen es jedoch noch zweifelhaft ist, in welcher Relation sie zu jenem Körper stehen, und die jedenfalls einer wiederholten genaueren Untersuchung bedürfen. Die Details dieser Versuche finden sich in den Annal. der Physik, Bd. XLVI. S. 84; Bd. XLVII. S. 157 und Bd. XLIX. S. 123.

Leitet man den Dampf des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs durch eine glühende Röhre, so scheidet sich darin Kohle ab, während Chlorwasserstoffsäure mit verschiedenen brennbaren Gasen (Methylwasserstoff und Wasserstoff) entweicht.

Unter dem Namen Chlorätheral ist von D'Arcet eine bei der Darstellung des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs als Nebenproduct entstehende, bei 180° C. siedende Flüssigkeit von der Zusammensetzung

$C_4H_4ClO$ beschrieben, welche möglicher Weise Vinyloxyd-Chlorwasserstoff, $(C_4H_3)O.HCl$, sein könnte, von der jedoch Regnault angiebt, dass sie von dem den Vinylwasserstoff begleitenden Aetherdampf abstammt. Sie würde dann mit dem sogenannten Halb-Chloräther identisch sein (s. S. 114).

## Vinylchlorür.

Syn.: Chloracetyl; Acetylchlorür; Acetylchloridgas; Chloraldehyden; Chlorätherid.

Zusammensetzung: $(C_4H_3)Cl$. — Diese in dem Oel des ölbildenden Gases mit Chlorwasserstoff verbundene Substanz, welche daraus direct durch einfache Entziehung des letzteren abgeschieden wird, ist bei gewöhnlicher Temperatur ein schwer entzündliches Gas von eigenthümlichem zwiebelartigen Geruch, in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Alkohol. Bei sehr niederer Temperatur verdichtet es sich zu einem farblosen, schon bei — 17° C. siedenden, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbaren Liquidum. Sein specif. Gewicht in Gasform beträgt 2,166 (Regnault):

| | |
|---|---|
| ½ Vol. Vinylgas . . . . . | 0,934 |
| ½ Vol. Chlorgas . . . . . | 1,225 |
| 1 Vol. Vinylchlorürgas . . | 2,159. |

Angezündet brennt es mit trüber, rother, grün gesäumter Flamme; über Quecksilber mit Sauerstoff gemengt, wird es durch den elektrischen Funken entzündet und verwandelt sich mit 2½ Vol. Sauerstoff in 2 Vol. Kohlensäure, 1 Vol. Chlorwasserstoffsäure und 1 Vol. Wasserdampf. Gewöhnlich wird dabei durch überschüssig vorhandenen Sauerstoff ein Theil der Salzsäure zerlegt und Chlor abgeschieden.

Die Darstellung des Vinylchlorürs gelingt leicht durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff mit concentrirter weingeistiger Kalilauge. Ueberlässt man diese Mischung in einer fest verschlossenen Flasche unter öfterem Umschütteln einige Tage sich selbst, so sieht man eine reichliche Menge von Chlorkalium krystallinisch sich absetzen: $(C_4H_3)Cl.HCl + KO = (C_4H_3)Cl + KCl + HO$. Wenn man alsdann die mit einem Gasleitungsrohr versehene Flasche im Wasserbade gelinde erwärmt, so beginnt das in der alkoholischen Lösung aufgelöste Vinylchlorür schon bei 20° bis 25° C. im raschen Strome zu entweichen. Um es vom beigemengten Alkoholdampf und vielleicht von unzersetztem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff zu befreien, leitet man es zuerst durch eine leere, auf — 10° bis — 16° C. abgekühlte U-förmig gebogene Röhre und dann durch einen concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Liebig'schen Kühlapparat. Man fängt es über Quecksilber auf, oder condensirt es in einer bis — 22° C. erkälteten Vorlage.

Kalium wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf Vinylchlorürgas ein; aber beim gelinden Erwärmen geräth es ins Glühen und scheidet daraus unter Bildung von Chlorkalium Kohle ab. Zugleich bildet sich noch ein wenig eines krystallinischen Sublimats, wahrscheinlich Naphtalin.

Von Antimonsuperchlorid wird es unter Wärmeentwickelung in reichlicher Menge absorbirt und in Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff, $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)Cl\,.\,HCl$, verwandelt. Eine gleiche, jedoch leicht noch weiter fortschreitende Veränderung bewirkt Chlorgas, unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes.

## Vinylbromür-Bromwasserstoff.

Syn.: Elaylbromür; Acetylbromür-Bromwasserstoff; Bromätherin, Bromkohlenwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_4H_4Br_2 = (C_4H_3)Br\,.\,HBr$. — Dieser der correspondirenden Chlorverbindung in seinen Eigenschaften sehr ähnliche Körper ist ein farbloses, flüchtiges Oel von angenehmem ätherischen Geruch und süsslichem, brennendem Geschmack, mit Alkohol und Aether mischbar, im Wasser unlöslich. Sein specif. Gewicht beträgt bei 20,8° C. 2,163. Bei — 13° C. wird es fest und erstarrt zu einer weissen, campherähnlichen Masse. Es siedet bei 132,6° C. (Pierre). Das specif. Gewicht seines Dampfes beträgt, nach Regnault, 6,485:

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Vinylbromür . . . . . . . . | 3,707 |
| 1 Vol. Chlorwasserstoff . . . . . . . | 2,807 |
| 1 Vol. Vinylbromür-Bromwasserstoff . . | 6,514. |

Auf Papier gebracht, verursacht es einen bald verschwindenden Fettfleck. Es lässt sich durch einen flammenden Körper entzünden und verbrennt mit stark russender Flamme.

Man erhält diese Verbindung, wenn man in eine mit Vinylwasserstoffgas gefüllte Flasche so lange Brom tropft, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwindet, oder wenn man Bromdampf und Vinylwasserstoffgas in einen ähnlichen Ballon, wie Fig. 11 S. 354 abgebildet ist, einleitet. Beide verbinden sich dabei zu Vinylbromür-Bromwasserstoff, welches sich in Oeltropfen absetzt. Dasselbe wird von überschüssigem Brom nicht weiter verändert, enthält aber meist dieselben fremdartigen Beimengungen, wie das rohe Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, von denen es auf gleiche Weise wie jenes (s. S. 355) befreit wird. Fast immer tritt bei jenem Process auch freie Bromwasserstoffsäure auf, deren Entstehung wahrscheinlich ähnliche Ursachen hat, wie die bei der Bildung von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff beobachtete Chlorwasserstoffsäure.

Von Brom wird der Vinylbromür-Bromwasserstoff auch im directen Sonnenlichte nicht weiter verändert. Chlorgas dagegen bewirkt im Sonnenlichte eine langsame Zersetzung, und färbt es unter Entbindung

saurer Dämpfe gelb, ohne jedoch eine krystallinische Substanz (Chlorkohlenstoff) daraus zu erzeugen. — Kalium zerlegt es schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Bromkalium und Entbindung eines brennbaren Gases, beim Erhitzen mit Feuererscheinung und Explosion. — Wässerige Kalilauge, wie auch concentrirte Schwefelsäure lassen es unverändert. — Weingeistige Kalilauge zerlegt es mit Leichtigkeit in Vinylbromürgas und Bromkalium. — In Dampfform durch eine glühende Röhre geleitet, erleidet es unter Abscheidung von Kohle eine totale Zerstörung.

## Vinylbromür.

Syn.: Bromacetyl, Acetylbromür, Bromaldehyden, Bromätherid.

Zusammensetzung: $(C_4H_3)Br$. — Es ist bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas von zwiebelartigem, jedoch nicht unangenehmem Geruch, unter 0° C. ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum von 1,52 specif. Gewicht, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, und auch im Wasser in nicht unbeträchtlicher Menge löslich. Seine Dampfdichte ist gleich 3,691 gefunden (Regnault):

| | |
|---|---|
| 1/2 Vol. Vinylgas . . . . | 0,934 |
| 1/2 Vol. Bromdampf . . . | 2,773 |
| 1 Vol. Vinylbromürgas . . | 3,707. |

Seine Darstellung ist der des Vinylchlorürs durchaus entsprechend. Beim Vermischen einer alkoholischen Lösung von Vinylbromür-Bromwasserstoff mit weingeistiger Kalilauge erwärmt sich die Flüssigkeit von selbst und es erfolgt eine reichliche Abscheidung von Bromkalium $[(C_4H_3)Br . HBr + KO = C_4H_3Br + KBr + HO]$. Beim gelinden Erhitzen auf höchstens 40° C. im Wasserbade entweicht daraus das aufgelöste Vinylbromür, welches man zur Reinigung durch einen Wasser enthaltenden Waschapparat, dann über Chlorcalcium und zuletzt in ein mit starker Kältemischung umgebenes Gefäss leitet, worin es sich zu einer Flüssigkeit condensirt.

Chlor und Brom werden von dem Vinylbromür aufgenommen, indem wahrscheinlich Chlorvinylbromür-Chlorwasserstoff, $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right) Br . HCl$, und Bromvinylbromür-Bromwasserstoff, $\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Br\end{matrix}\right.\right) Br . HBr$, entstehen. — Kalium überzieht sich in dem Vinylbromürgas schon bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Schicht von Bromkalium; beim Erhitzen erglüht es unter Abscheidung von Kohle.

## Vinyljodür-Jodwasserstoff.

Syn.: Acetyljodür-Jodwasserstoff; Elayljodür; Jodätherin, Jodkohlenwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_4H_4J_2 = (C_4H_3)J.HJ$. — Das Vinyljodür-Jodwasserstoff ist ein flüchtiger, fester Körper, der aus Alkohol in langen, glänzenden, etwas gelblichen Nadeln krystallisirt, welche jedoch nach dem Auspressen an der Luft allmälig farblos werden. Es besitzt einen durchdringenden, ätherartigen, leicht Kopfweh erregenden Geruch und süsslichen Geschmack, ist in Wasser unlöslich, in Alkohol, besonders heissem, sowie in Aether löslich, schmilzt bei 70° C. zu einem gelblichen, beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrendem Oel, und lässt sich unter 80° C. unzersetzt sublimiren. Stärker erhitzt, zerfällt es in Jod und Vinylwasserstoff. Die nämliche Zersetzung erleidet es auch ohne Mitwirkung der Wärme, durch das Licht. Es ist schwer entzündlich und brennt in der Alkoholflamme unter Ausgabe von Jod.

Jod und Vinylwasserstoff vereinigen sich, nach Faraday, unmittelbar, wenn man eine mit letzterem Gas gefüllte Glasflasche, die Jod enthält, dem directen Sonnenlichte aussetzt. Das Vinyljodür-Jodwasserstoff bildet sich, nach Regnault, ebenfalls, auch ohne Mitwirkung des Lichtes, wenn man Jod in einem langhalsigen Kolben auf 50° bis 60° C. erwärmt und dann einen Strom gereinigten Vinylwasserstoffs einleitet. Die Absorption geht rasch von Statten, das Jod schmilzt und verwandelt sich zuletzt in einen gelben, pulverförmigen Körper. Ein Theil desselben sublimirt und setzt sich im Halse des Kolbens in anfangs gelblichen Nadeln ab, die hernach durch Berührung mit überschüssigem Vinylwasserstoff weiss werden. — In beiden Fällen lässt sich das rohe Product durch Schütteln mit kalter, wässeriger Kalilauge vom beigemengten überschüssigen Jod leicht trennen, und die abfiltrirte feste weisse Masse dann durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigen.

Die schon S. 190 erwähnte Eigenschaft des Aethyljodürs, in höherer Temperatur, namentlich wenn man seinen Dampf durch eine enge, dunkelroth glühende Glasröhre leitet, in Wasserstoff, Vinylwasserstoff und Vinyljodür-Jodwasserstoff zu zerfallen, lässt sich ebenfalls zur Darstellung des letzteren benutzen. Das in der Vorlage sich ansammelnde krystallinische Product wird von noch beigemengtem freien Jod, wie zuvor angegeben, gereinigt.

Chlor und Brom, mit trocknem Vinyljodür-Jodwasserstoff in Berührung gebracht, verwandeln es in entsprechende Chlor- und Bromverbindungen unter Bildung von Chlor- und Bromjod. — Concentrirte Schwefelsäure zerlegt es beim Erhitzen in Jod und brennbare Gase. — Auch von kochender wässeriger Kalilauge wird es partiell in Jod und Vinylwasserstoff verwandelt. Alkoholische Kalilauge bewirkt schon in der Kälte eine Zersetzung in Jodkalium und Vinyljodür, welches letztere beim Erwärmen, gewöhnlich von etwas Vinylwasserstoff als secundärem Zersetzungsproduct begleitet, überdestillirt.

Das Vinyljodür-Jodwasserstoff geht mit Cyanquecksilber eine feste chemische Verbindung ein von der Zusammensetzung $HgCy + (C_4H_3)J.HJ$, die beim Erkalten der gemischten warmen alkoholischen Lösungen in

weissen Nadeln anschiesst. Sie schmilzt bei 80° C., ohne eine weitere Zersetzung zu erleiden. Erst beim stärkeren Erhitzen zerfällt sie in Jodquecksilber, Jodcyan und Vinylwasserstoff.

### Vinyljodür.

Syn.: Jodacetyl; Acetyljodür; Jodaldehyden; Jodätherid.

Zusammensetzung: $(C_4H_3)J$. — Erhitzt man die gemischten alkoholischen Lösungen von Vinyljodür-Jodwasserstoff und Aetzkali zum Sieden, so geht unter Abscheidung von Jodkalium das Vinyljodür mit den Alkoholdämpfen über: $(C_4H_3)J.HJ + KO = (C_4H_3)J + KJ + HO$. Ein Theil desselben zerlegt sich bei jener Destillation in Jod und Vinylwasserstoffgas. Auf Zusatz von Wasser zu dem in der gut abgekühlten Vorlage condensirten Destillat, fällt Vinyljodür als ein farbloses ölartiges Liquidum nieder. Durch Schütteln mit Wasser und nachherige Behandlung mit geschmolzenem Chlorcalcium gereinigt, zeigt es folgende Eigenschaften. Es besitzt einen zwiebelartigen Geruch, hat ein specif. Gewicht von 1,98, siedet bei 56° C., ist unlöslich im Wasser, mit Alkohol und Aether aber mischbar.

Reine, farblose Salpetersäure, sowie Schwefelsäure und Salzsäure sind ohne Einwirkung darauf; rauchende Salpetersäure zerlegt es unter Entbindung von salpetrigsauren Dämpfen und Freiwerden von Jod.

### Abkömmlinge der Vinylverbindungen.

Die Vinylverbindungen unterliegen im Allgemeinen weit weniger den zerstörenden Einflüssen der chemischen Agentien, als die Verbindungen der oben beschriebenen Alkoholradicale. Dies offenbart sich am deutlichsten durch das ganz verschiedene Verhalten beider gegen die Haloide. Dem Angriff des Chlors vermögen von den Verbindungen der Alkoholradicale nur wenige so weit zu widerstehen, dass in dem ein solches Radical constituirenden Atomcomplex die Gruppirung der Atome erhalten bleibt; das Aethyloxydhydrat z. B., das Aethyloxyd, Aethylchlorür u. s. w. werden durch Chlor in Acetylverbindungen verwandelt. Auch die Vinylverbindungen werden vom Chlor leicht angegriffen, in der Weise, dass unter Salzsäurebildung Chlor an die Stelle eines und mehrerer Wasserstoffatome des Vinyls tritt; aber dieses Chlor spielt darin, wie man annehmen darf, dieselbe Rolle wie der substituirte Wasserstoff; die chlorhaltigen Substitutionsproducte enthalten die constituirenden Elemente noch in derselben Weise gruppirt, wie die correspondirenden Verbindungen des primären Vinylradicals.

Denken wir uns auf diese Weise in dem Vinyl die einzelnen Wasserstoffatome der Reihe nach durch Chlor substituirt, so resultiren drei neue secundäre Radicale, nämlich das Chlorvinyl, $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}$, das Dichlorvinyl, $C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right\}$ und das Trichlorvinyl, $C_4Cl_3$. Diese drei

Radicale sind übrigens noch ebenso wenig isolirt, wie das Vinylradical selbst. — Von dem Chlorvinyl sind bis jetzt zwei Verbindungen genauer bekannt, nämlich der Chlorvinylchlorür - Chlorwasserstoff, $\left(C_4 \begin{cases} H_2 \\ Cl \end{cases}\right) Cl . HCl$ und das Chlorvinylchlorür, $\left(C_4 \begin{cases} H_2 \\ Cl \end{cases}\right) Cl$, welche sowohl in ihrer Bildungsweise, wie in ihren Eigenschaften eine überraschende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Vinylverbindungen zeigen. — Vom Dichlorvinyl kennen wir den Dichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff, $\left(C_4 \begin{cases} H \\ Cl_2 \end{cases}\right) Cl . HCl$, und endlich vom Trichlorvinyl den Trichlorvinylchlorür - Chlorwasserstoff, $(C_4 Cl_3) Cl . HCl$, von dem es jedoch zweifelhaft bleibt, ob die durch jene Formel ausgedrückte rationelle Zusammensetzung die richtige ist.

Möglicher Weise ist auch der aus der letzten Verbindung durch Entziehung des Chlorwasserstoffs so leicht entstehende Chlorkohlenstoff, $C_4 Cl_4$, eine Vinylverbindung, nämlich Trichlorvinylchlorür, $(C_4 Cl_3) Cl$. Mit gleichem Rechte lässt sich derselbe übrigens auch als Trichloracetylchlorür, $(C_2 Cl_3)^\frown C_2 Cl$, betrachten, wie wir später bei den Acetylverbindungen sehen werden.

## Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff.

Syn.: Acetylsuperchlorid (Berzelius).

Zusammensetzung: $C_4 H_3 Cl_3 = \left(C_4 \begin{cases} H_2 \\ Cl \end{cases}\right) Cl . HCl$. — Diese Substanz zeigt im Aeusseren grosse Aehnlichkeit mit dem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff. Sie ist wie dieses eine ätherartige Flüssigkeit, von dem nämlichen angenehmen Geruch, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Sie hat 1,442 specif. Gewicht bei 17° C., siedet bei 115° C., also bei einer 30° C. höheren Temperatur, als die entsprechende Vinylverbindung. Das specif. Gewicht ihres Gases ist gleich 4,613 gefunden. Wenn man darin eine ähnliche Condensation der constituirenden Bestandtheile annimmt, wie im Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, nämlich 1 Vol. Chlorvinylchlorür mit 1 Vol. Chlorwasserstoff zu 1 Vol. verbunden, so berechnet sich daraus die Dampfdichte zu 4,617, nämlich:

| | |
|---|---|
| 1 Vol. Chlorvinylchlorür . . . . . . | 3,356 |
| 1 Vol. Chlorwasserstoff . . . . . . . | 1,261 |
| 1 Vol. Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff | 4,617. |

Die Darstellung jener Verbindung gelingt leicht durch directe Einwirkung von Chlor auf unter einer Wasserschicht befindliches Vinylchlorür-Chlorwasserstoff im zerstreuten Lichte.

Chlorgas wird von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff in reichlicher Menge absorbirt, übt jedoch im Dunkeln keine chemische Einwirkung darauf aus. Bringt man aber die mit Chlor gesättigte Flüssigkeit ins Tageslicht, so

erfolgt unter Ausgabe einer reichlichen Menge Chlorwasserstoffsäure eine starke Wärmeentwickelung und Entfärbung. Wenn man durch Vinylchlorür-Chlorwasserstoff (etwa 400 Grm.), welches mit einer Wasserschicht bedeckt ist, im zerstreuten Lichte zwei Tage lang einen Chlorstrom hindurchleitet, darauf das von darüberstehendem Wasser befreite, durch Schütteln mit neuen Portionen Wasser gereinigte und dann über Chlorcalcium getrocknete Oel einer fractionirten Destillation unterwirft, und die Vorlage wechselt, sobald der Siedepunkt von 100° auf 115° C. gestiegen ist, so geht der Rest, mehr als die Hälfte betragend, bei einer 115° C. um wenige Grade übersteigenden Temperatur über. Erst ganz zuletzt steigt das Thermometer auf 122° C. und darüber. Das zuerst Uebergehende ist ein Gemenge von Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff mit unverändertem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff; das zwischen 115° und 117° C. Ueberdestillirte besteht fast ganz aus Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff, welches nur noch wenig fremde Beimengungen enthält. Das zuletzt eintretende Steigen des Siedepunktes rührt offenbar von der Gegenwart eines chlorreicheren Substitutionsproductes, wahrscheinlich Dichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff, her. Durch abermalige Rectification jenes mittleren Destillats, wobei man wiederum das zuerst und zuletzt Uebergehende entfernt, erhält man ein reines, constant bei 115° C. siedendes Product. — Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man trocknes Chlorgas und Vinylchlorürgas in einem dem directen Sonnenlichte ausgesetzten Ballon sich mischen lässt. Doch ist es schwer, hierbei die Bildung anderer Substitutionsproducte zu vermeiden, und das Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff rein zu erhalten. Dies gelingt indess vollkommen durch Anwendung von Antimonperchlorid. Vinylchlorürgas, in einen Antimonperchlorid enthaltenden Kugelapparat geleitet, wird davon in reichlicher Menge, anfangs unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, absorbirt, so dass das Gefäss abgekühlt werden muss. Die Flüssigkeit nimmt dabei allmälig eine dunkelbraune Farbe an, verdickt sich, und muss daher, um sie flüssig zu erhalten, zuletzt gelinde erwärmt werden. Sie hat, nachdem sie gesättigt ist, ihr anfängliches Volumen beinahe verdoppelt, und besteht dann aus einem Gemenge, oder wahrscheinlich einer Verbindung von Antimonchlorid ($SbCl_3$) und Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff. Wird sie darauf destillirt, so geht letzteres über, mit Salzsäure und, wenn das angewandte Vinylchlorür noch Dämpfe von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff enthielt, auch noch mit diesem gemengt. Durch Waschen mit Wasser und wiederholte Rectification über gebranntem Kalk wird es leicht rein erhalten. Die letztere Bildungsweise wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\underbrace{(C_4H_3)\,Cl}_{\text{Vinyl-chlorür}} + SbCl_5 = \underbrace{\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right.\right)Cl\,.\,HCl}_{\text{Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff}} + SbCl_3$$

Das Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff erfährt durch fortgesetzte

Behandlung mit trocknem Chlorgas im zerstreuten Lichte eine weitere Substitution des Wasserstoffs, und geht zuletzt ganz in Kohlensesquichlorid über. — Alkoholische Kalilauge zerlegt es unter Wärmeentwickelung in Chlorwasserstoffsäure, welche mit dem Kali zusammentritt, und Chlorvinylchlorür, $\left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right.\right) Cl$.

Das Chlorvinylchlorür - Chlorwasserstoff ist isomer mit dem Acetylchlorid, welches letztere sich durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorür bildet. Sie sind jedoch, wie wir später sehen werden, nicht identisch. Da jenes früher bekannt war als dieses, und man damals glaubte, jenes sei das Chlorid des Acetylradicals, so findet man dasselbe noch in manchen Lehrbüchern unter dem Namen Acetylchlorid oder Acetylsuperchlorid aufgeführt. Als später das wirkliche Acetylchlorid entdeckt wurde, nannte Berzelius letzteres Paraacetylsuperchlorid.

Nach Regnault's Versuchen über die Einwirkung von Brom oder Chlor auf Vinylbromür scheinen noch zwei andere, dem Chlorvinylchlorür - Chlorwasserstoff analog zusammengesetzte Substitutionsproducte des Vinylchlorür - Chlorwasserstoffs zu existiren, nämlich der Bromvinylbromür - Bromwasserstoff, $\left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Br \end{matrix} \right.\right) Br \,.\, HBr$ (?), und Chlorvinylbromür-Chlorwasserstoff, $\left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right.\right) Br \,.\, HCl$ (?).

Ersteres entsteht, wenn Vinylbromür mit Brom in einer Glasröhre eingeschmolzen und dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wird. Es ist (nach dem Waschen mit verdünnter Kalilauge) ein farbloses, schweres, selbst in Schwefelsäure untersinkendes Liquidum, dessen Siedetemperatur 100° C. übersteigt, übrigens dem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff sehr ähnlich. — Letzterer ist wahrscheinlich die ätherartige Flüssigkeit, welche sich durch Behandlung des Vinylbromürs mit Chlorgas im Sonnenlichte bildet: $(C_4 H_3) Br + 2 Cl = \left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right.\right) Br \,.\, HCl$.

## Chlorvinylchlorür.

Zusammensetzung: $C_4 H_2 Cl_2 = \left(C_4 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl \end{matrix} \right.\right) Cl$. — Es ist ein farbloses, ölartiges, in Wasser untersinkendes Liquidum, von knoblauchartigem, dem des Vinylchlorürs ähnlichem Geruch, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, siedet zwischen 35° und 40° C. und hat 1,25 specif. Gewicht bei 15° C. Seine Dampfdichte ist gleich 3,321 gefunden.

Die Darstellung dieser Verbindung ist der des correspondirenden Vinylchlorürs gleich. Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff wird mit weingeistiger Kalilauge vermischt, worauf sich sogleich unter Wärmeentbindung ein reichlicher Niederschlag von Chlorkalium absetzt. Beim Er-

hitzen im Wasserbade geht dann das gebildete Chlorvinylchlorür mit Alkohol über, welche man in einer gut abgekühlten Vorlage auffängt, und woraus ersteres auf Zusatz von Wasser in Oeltropfen sich abscheidet. Diese werden wiederholt mit Wasser geschüttelt, um den beigemengten Alkohol zu entfernen, und dann über Chlorcalcium destillirt.

Das Chlorvinylchlorür ist viel weniger beständig, als das Vinylchlorür; es verwandelt sich, selbst in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre, nach einiger Zeit in eine feste, weisse amorphe Substanz von gleicher Zusammensetzung, aber noch unbekannter Natur. Durch Behandlung mit Chlor im zerstreuten Lichte geht es in Kohlensesquichlorid über, nachdem es wahrscheinlich die intermediären Metamorphosen in Dichlorvinyl-Chlorwasserstoff und Trichlorvinyl-Chlorwasserstoff durchlaufen hat. Giesst man Chlorvinylchlorür an einem hellen Orte in eine mit Chlor gefüllte Flasche, so tritt leicht Entzündung ein unter Abscheidung von Kohle.

## Dichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_4H_2Cl_4 = \left(C_4\left\{\begin{matrix}H\\Cl_2\end{matrix}\right.\right)Cl \cdot HCl$. Es bildet eine farblose, in Wasser untersinkende, schwere Flüssigkeit, von eigenthümlichem, dem des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs ähnlichem, noch mehr aromatischem Geruch, ist wie jenes in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, siedet bei 135° C. Sein specif. Gewicht beträgt 1,576 bei 19° C., das seines Dampfes 5,767 (Regnault; berechnet = 5,808). Es brennt mit grüngesäumter russender Flamme.

Man erhält diese Verbindung durch hinreichend lange fortgesetzte Einwirkung des Chlors auf Vinylchlorür-Chlorwasserstoff im zerstreuten Lichte, sowie auf gleiche Weise aus dem Chlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff. Das zur Entfernung der aufgelösten freien Salzsäure und des Chlors mit verdünnter wässeriger Kalilauge, hernach mit reinem Wasser gewaschene und darauf über Chlorcalcium getrocknete Product wird der fractionirten Destillation unterworfen. Was zuerst zwischen 112° und 135° C. übergeht, wird aufs Neue mit Chlor behandelt, dann wieder wie zuvor gereinigt, und mit dem von 135° C. an siedenden Theile der vorigen Destillation vereinigt. Werden hierauf die gemengten Flüssigkeiten abermals mit eingesenktem Thermometer rectificirt, so steigt die Siedetemperatur rasch auf 135° C. und bleibt dann lange constant. Das bei dieser Temperatur Uebergehende wird gesondert aufgefangen, und ist reines Dichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff.

Mit einem Ueberschuss von Chlor dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, wird dasselbe schnell in Kohlensesquichlorid verwandelt. — Beim Vermischen mit weingeistiger Kalilauge scheidet sich unter Wärmeentwickelung viel Chlorkalium ab, und bei nachherigem Erhitzen erhält man ein weingeistiges Destillat, woraus Wasser einen schweren,

ölartigen Körper niederschlägt, wahrscheinlich Dichlorvinylchlorür, $\left(C_4 \left\{\begin{matrix} H \\ Cl_2 \end{matrix}\right.\right) Cl$. Letzterer ist jedoch wenig beständig; denn sowohl durch Erhitzen, wie auch schon beim Stehen in einer verschlossenen Flasche wird daraus Salzsäure frei. — Beim Erhitzen des Dichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoffs mit festem Kalihydrat wird Chlorkalium gebildet und ein eigenthümlich stechend riechendes Oel geht über, welches die Geruchsorgane heftig afficirt. Dasselbe ist, nach Laurent, mit jenem durch alkoholische Kalilauge abgeschiedenen Oel identisch.

## Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_4 H Cl_5 = (C_4 Cl_3) Cl . H Cl$ (?). — Diese, die Reihe der Substitutionsproducte des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs schliessende Verbindung ist ebenfalls ein in Wasser untersinkendes schweres Oel, von angenehmem, dem des Honigs etwas ähnlichem Geruch und süssem, brennendem Geschmack. Er wird bei $0^0$ noch nicht fest, siedet bei $153,8^0$ C. und hat 1,662 specif. Gewicht. Seine Dampfdichte ist gleich 7,087 gefunden (berechnet = 7,001).

Die Darstellung dieses Körpers ist mit Schwierigkeiten verbunden, und gelingt nur, wenn man nicht weniger als 1 Pfund Vinylchlorür-Chlorwasserstoff auf einmal der Einwirkung des Chlors unterwirft. Nach Pierre, dem Entdecker desselben, verfährt man am besten auf folgende Weise: Man leitet in ein Pfund, von einer Wasserschicht bedeckten Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs 10 bis 12 Stunden lang, unter Mitwirkung des directen Sonnenlichtes, einen raschen Strom von Chlorgas ein, wobei anfangs das Gefäss gut abgekühlt werden muss, da die Reaction zuerst von einer lebhaften Wärmeentwickelung begleitet ist. Das von darüberstehendem, stark saurem Wasser befreite ölige Product wird hiernach der fractionirten Destillation unterworfen, dann das unterhalb $145^0$ C. zuerst Uebergehende aufs Neue der gleichen Behandlung mit Chlor unterworfen und darauf mit der zweiten Hälfte der ersten Destillation gemeinschaftlich abermals rectificirt. Die nun zwischen $145^0$ und $160^0$ C. übergehende Portion wird für sich aufgefangen, aufs Neue destillirt, indem man wieder die ersten und letzten Destillate entfernt, und dies so oft wiederholt, bis man zuletzt eine Flüssigkeit von ganz constantem Siedepunkt ($153,8^0$ C.) erhält. Zur völligen Reinigung wird dieses Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff noch einmal mit Wasser gewaschen und über frisch geschmolzenem Chlorcalcium destillirt.

Wenn das Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff eine gleiche Constitution wie das Vinylchlorür-Chlorwasserstoff hat, so lässt sich erwarten, dass es durch weingeistige Kalilauge eine ähnliche Zersetzung erleide, nämlich dass es in Chlorwasserstoffsäure und Trichlorvinylchlorür, $(C_2 Cl_3) Cl$, zerfalle. In der That fällt beim Vermischen jener Verbindung mit alkoholischer Kaliflüssigkeit Chlorkalium unter Wärmeentwickelung nieder,

und bei nachheriger Destillation geht mit den Alkoholdämpfen ein ölartiger Körper über, der aus dem Destillat durch Wasser vollständig ausgeschieden wird. Letzterer, wiederholt mit Wasser gewaschen und zuletzt über Chlorcalcium destillirt, besitzt alle Eigenschaften des Einfach-Chlorkohlenstoffs (Kohlenchlorür, C Cl oder $C_4Cl_4$). — Hiernach drängt sich von selbst die Frage auf, ob jener Chlorkohlenstoff als Trichlorvinylchlorür, $C_4Cl_4 = (C_4Cl_3)\,Cl$, zu betrachten sei. Das chemische Verhalten der Chlorkohlenstoffe überhaupt ist noch zu wenig bekannt, um diese Frage schon jetzt beantworten zu können. Uebrigens gewinnt diese Vermuthung einige Wahrscheinlichkeit dadurch, dass jenes Trichlorvinylchlorür gegen Chlorgas dem Vinylchlorür und Chlorvinylchlorür sich sehr ähnlich verhält. Wie nämlich die beiden letzteren 2 Atome Chlorgas direct aufnehmen, so vereinigt sich auch jenes, wie man weiss, unmittelbar damit zu Kohlensesquichlorid: $2\,(C_2Cl_3)$ oder $(C_4Cl_3)\,Cl + 2\,Cl = (C_4Cl_3)\,Cl_3$, und umgekehrt lassen sich dem sogenannten Kohlensesquichlorid durch alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat die beiden Chloratome eben so leicht wieder entziehen, wie vom Vinylchlorür-Chlorwasserstoff die Chlorwasserstoffsäure mittelst alkoholischer Kalilauge getrennt werden kann.

Wenn wir mit Sicherheit die chemische Constitution des Kohlensesquichlorids kennten, so würde man wahrscheinlich auch über die rationelle Zusammensetzung des Kohlenchlorürs eine klarere Vorstellung gewinnen. Man darf sich aber nicht verleiten lassen, die Bildungsweise eines Körpers allein für genügend zu halten, um damit eine Ansicht über seine Constitution zu begründen. Auch im vorliegenden Falle würde man zu sehr verschiedenen Resultaten gelangen. Denn wie schon S. 187 bemerkt, erhält man das Kohlensesquichlorid auch als Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Aethylchlorür oder auf das intermediäre Glied, Acetylchlorid, und wir haben daher zwischen drei Ansichten zu wählen. Das Kohlensesquichlorid könnte nämlich sein:

Trichlorvinylchlorid . . . $(C_4Cl_3)\,Cl_3$,
oder Perchloräthylchlorür . . . $(C_4Cl_5)\,Cl$,
oder Trichloracetylchlorid . . . $(C_2Cl_3)^\frown C_2, Cl_3$.

Es ist auch möglich, dass keine dieser drei Betrachtungsweisen der Wahrheit gleich kommt.

Das Trichlorvinylchlorür-Chlorwasserstoff ist isomer mit dem sogenannten vierfach gechlorten Aethylchlorür (s. S. 187), dem Dichloracetylchlorid. Beide stimmen auch in ihren Eigenschaften (specif. Gewicht, Siedetemperatur, Dampfdichte, Verhalten gegen weingeistige Kalilauge) so nahe überein, dass die Vermuthung, sie seien identisch, nicht zu den unwahrscheinlichen gehört. Vielleicht sind beide Trichloracetylchlorür-Chlorwasserstoff, $(C_2Cl_3)^\frown C_2, Cl \,.\, HCl$.

Selbstverständlich ist daher auch das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Vinylchlorür-Chlorwasserstoff, nämlich die Verbindung, worin aller Wasserstoff durch Chlor ersetzt ist, identisch mit dem letzten

wasserstofffreien Substitutionsproduct des Aethylchlorürs. In beiden Fällen entsteht das sogenannte Kohlensesquichlorid, $C_2Cl_3$, dessen empirische Zusammensetzung wahrscheinlich richtiger durch die Formel $C_4Cl_6$ ausgedrückt wird.

## Allyl.

Mit diesem Namen hat Wertheim das in dem ätherischen Senföl mit Rhodan verbundene noch hypothetische Radical von der Zusammensetzung $C_6H_5$ belegt. Dasselbe ist dem Vinyl homolog und wahrscheinlich identisch mit dem im Propylengas, $C_6H_6$, angenommenen Radical, welches letztere dann Allylwasserstoff, $(C_6H_5)H$, sein würde. Die Identität beider wäre erwiesen, wenn es gelänge, aus dem Propylen oder seinen Derivaten das Allylrhodanür direct zu erhalten, worüber bis jetzt entscheidende Versuche noch nicht vorliegen. Ich werde nichtsdestoweniger schon jetzt jene Annahme der nachfolgenden Betrachtung zu Grunde legen, und das Propylen nebst seinen Abkömmlingen als Allylverbindungen beschreiben.

### Allylwasserstoff.

Syn.: Propylen, Metaceten. Wurde 1850 von Reynolds entdeckt.

Zusammensetzung: $C_6H_6 = (C_6H_5)H$. — Der Allylwasserstoff ist ein dem Vinylwasserstoff in seinen Eigenschaften sehr ähnlicher gasförmiger Körper; derselbe ist jedoch bis jetzt in reinem Zustande noch nicht dargestellt, sondern stets mit anderen Gasen, namentlich Methylwasserstoff, gemengt erhalten.

Reynolds fand, dass wenn man die Dämpfe von Amyloxydhydrat durch eine rothglühende Glasröhre leitet, ein Gasgemenge entsteht, worin sich auffallender Weise nicht, wie man erwarten sollte, die Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{10}$ und $C_8H_{10}$ befinden, sondern dass dieselben ausser anderen Gemengtheilen als constante Producte Allylwasserstoff und Methylwasserstoff enthalten. Wenn man annehmen darf, dass hierbei der ganze Sauerstoffgehalt des Amyloxydhydrats in Form von Kohlensäure austritt, so kann jene Zersetzung etwa durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

$$2\underbrace{(C_{10}H_{12}O_2)}_{\text{Amyloxyd-hydrat}} = 2\underbrace{(C_6H_6)}_{\text{Allyl-wasserstoff}} + 3\underbrace{(C_2H_4)}_{\text{Methyl-wasserstoff}} + 2\,CO_2.$$

Man wendet zur Darstellung dieses Gasgemenges eine lange, im gewöhnlichen Verbrennungsofen zum Rothglühen erhitzte Glasröhre von schwer schmelzbarem Glase an, welche auf der einen Seite mit einem Amyloxyd-

hydrat enthaltenden Gefäss in Verbindung steht, andererseits mit einem Liebig'schen Kühlapparat communicirt. Letzterer mündet in eine halb mit Wasser gefüllte, zweifach tubulirte Woulff'sche Flasche, worin sich das unzersetzt übergehende, und im Kühlrohr condensirte Amyloxydhydrat ansammelt, während die gasförmigen Producte durch eine auf den anderen Tubulus aufgesetzte Glasröhre in ein Gasometer geleitet werden. Sobald das Glasrohr durch umgelegte Kohlen zum Rothglühen gebracht ist, bringt man das Amyloxydhydrat zum schwachen Sieden, so dass die Dämpfe in langsamem Strome die glühende Röhre durchstreichen. Das Gelingen der Operation hängt vorzugsweise von der richtigen Regulirung der Temperatur ab. Ist dieselbe zu hoch, so erhält man fast nur Methylwasserstoff; bei zu geringer Hitze geht der grösste Theil des Amyloxydhydrats unzersetzt über. Im günstigsten Falle besteht das erzeugte, mit leuchtender Flamme brennende Gasgemenge zur Hälfte aus Allylwasserstoff; die andere Hälfte ist hauptsächlich Methylwasserstoff. — Der Allylwasserstoff findet sich auch unter den gasförmigen Producten der trocknen Destillation der Steinkohlen, von Oel, Harz etc. Nach Cahours bildet er sich ebenfalls neben Vinylwasserstoff und Butylen, $C_8H_8$, wenn man Valeriansäure und die übrigen kohlenstoffreicheren Glieder der Reihe der fetten Säuren in Dampfform über erhitztem Kali-Kalk leitet. — Endlich scheint sich dasselbe auch bei der Elektrolyse einer concentrirten wässerigen Lösung von buttersaurem Kali am Sauerstoffpol neben Kohlensäure und Butylwasserstoff zu erzeugen.

Das chemische Verhalten des Allylwasserstoffs gegen Chlor und Brom ist dem des Vinylwasserstoffs vollkommen analog. Er verbindet sich damit direct, ohne Ausgabe von Chlorwasserstoff, zunächst zu Allylchlorür-Chlorwasserstoff und Allylbromür-Bromwasserstoff, welche durch weitere Einwirkung jener Körper chlor- und bromhaltige Substitutionsproducte geben.

## Allylchlorür-Chlorwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_6H_6Cl_7 = (C_6H_5)\,Cl.HCl$. — Es ist eine dem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff sehr ähnliche, schwere, ölartige Flüssigkeit von ätherartigem Geruch und 1,151 specif. Gewicht; siedet bei ohngefähr 104° C. Durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge erleidet es dieselbe Veränderung wie die entsprechende Vinylverbindung, nämlich in Allylchlorür, $(C_5H_5)\,Cl$, und Chlorwasserstoffsäure, die von dem Kali gebunden wird.

Die Darstellung dieses Körpers gelingt leicht auf dieselbe Weise, wie oben beim Vinylchlorür-Chlorwasserstoff beschrieben ist. Man lässt das rohe Allylwasserstoffgas, wie es durch Zersetzung der Dämpfe von Fuselöl gewonnen wird, und Chlorgas bei zerstreutem Tageslichte in einen grossen Ballon (vergl. Fig. 11 Seite 354) zusammen eintreten, und zwar so, dass ersteres immer im Ueberschuss vorhanden bleibt. Beide vereinigen sich dann unmittelbar zu Allylchlorür-Chlorwasserstoff, welches

in Oeltropfen in das unterstehende Gefäss herabfliesst. Es wird durch Schütteln zuerst mit verdünnter kohlensaurer Natronlösung, dann mit reinem Wasser gereinigt, und nachdem es über Chlorcalcium getrocknet ist, durch fractionirte Destillation von den etwa beigemengten chlorreicheren Substitutionsproducten getrennt.

Cahours giebt an, durch fortgesetzte Einwirkung von Chlor auf das Allylchlorür-Chlorwasserstoff eine Reihe von Substitutionsproducten erhalten zu haben, welche hier in übersichtlicher Zusammenstellung folgen:

$C_6H_6Cl_2 = (C_6H_5)\,Cl\,.\,HCl$ — Allylchlorür-Chlorwasserstoff,
specif. Gewicht 1,151 — Siedetemperatur 104° C.

$C_6H_5Cl_3 = (C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} Cl)\,.\,HCl$ — Chlorallylchlorür-Chlorwasserstoff,
specif. Gewicht 1,347 — Siedetemperatur 170° C.

$C_6H_4Cl_4 = (C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} Cl)\,.\,HCl$ — Dichlorallylchlorür-Chlorwasserstoff,
specif. Gewicht 1,548 — Siedetemperatur 195°—200° C.

$C_6H_3Cl_5 = (C_6 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} Cl)\,.\,HCl$ — Trichlorallylchlorür-Chlorwasserstoff,
specif. Gewicht ? — Siedetemperatur 220°—225° C.

$C_6H_2Cl_6 = (C_6 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_4 \end{matrix} \right\} Cl)\,.\,HCl$ — Tetrachlorallylchlorür-Chlorwasserstoff,
specif. Gewicht 1,626 — Siedetemperatur 240°—245° C.

$C_6HCl_7 = (C_6Cl_5)\,Cl\,.\,HCl$ — Pentachlorallylchlorür-Chlorwasserstoff,
specif. Gewicht 1,731 — Siedetemperatur 260° C.

$C_6Cl_8 = (C_6Cl_5)\,Cl_3$ — Pentachlorallylchlorid,
specif. Gewicht 1,860 — Siedetemperatur 280° C.

Weitere Angaben über die Eigenschaften obiger Verbindungen fehlen. Es ist bemerkenswerth, dass, während die Differenz der Siedetemperaturen bei den meisten jener Substitutionsproducte gegen 20° C. beträgt, die Siedetemperatur des zweiten Gliedes, des Chlorallylchlorür-Chlorwasserstoffs, um 66° C. höher ist, als die des vorhergehenden Allylchlorür-Chlorwasserstoffs. — Ausserdem begegnen wir hier einem neuen Chlorkohlenstoff, $C_6Cl_8$, dessen Eigenschaften genauer studirt zu werden verdienten, um festzustellen, in welcher Beziehung er zu dem sogenannten Kohlensesquichlorid, $C_4Cl_6$, dem er homolog ist, steht.

Durch Destillation obiger Chlorverbindungen mit alkoholischer Kalilauge hat Cahours ferner folgende Reihe der Allylchlorüre erhalten: Allylchlorür: $(C_6H_5)\,Cl$; Chlorallylchlorür: $C_6 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} Cl$; Dichlorallylchlorür: $\left(C_6 \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix} \right.\right) Cl$; Trichlorallylchlorür: $\left(C_6 \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right.\right) Cl$; Tetrachlorallylchlorür: $\left(C_6 \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl_4 \end{matrix} \right.\right) Cl$; und Pentachlorallylchlorür: $(C_6Cl_5)\,Cl$, von wel-

chem letzteren Chlorkohlenstoff noch zu ermitteln bleibt, ob er mit dem sogenannten Kohlenchlorür, $C_4Cl_4$, identisch oder eine homologe Verbindung ist.

## Allylbromür-Bromwasserstoff.

Zusammensetzung: $C_6H_6Br = (C_6H_5)Br.HBr$. — Diese ebenfalls von Reynolds zuerst dargestellte Verbindung scheidet sich in schweren ölartigen Tropfen ab, wenn man Brom nach und nach in kleinen Portionen in einen, mit obigem rohen Allylwasserstoffgas gefüllten Ballon tröpfelt, bis das Brom aufhört, entfärbt zu werden. — Umgekehrt, das Gas in Brom zu leiten, ist unzweckmässig, weil sich dann zugleich Substitutionsproducte erzeugen. Die ölartige Verbindung wird mit Wasser gewaschen und durch wiederholte Rectificationen über Aetzkalk gereinigt. Was bei 143° C. übergeht, wird als reines Allylbromür-Bromwasserstoff gesondert aufgefangen.

Dasselbe ist ein farbloses, in Wasser untersinkendes, darin unlösliches Oel von ätherartigem, dem des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs ähnlichem Geruch, mit Alkohol und Aether leicht mischbar. Es hat 1,97 specif. Gewicht, siedet bei 143° C., wird bei — 20° C. noch nicht fest. Seine Dampfdichte ist gleich 7,3 gefunden (berechnet = 7,0). — Durch concentrirte Schwefelsäure wird es zersetzt. — Eine alkoholische Kalilösung entzieht demselben Bromwasserstoff unter Abscheidung von Bromkalium, und Allylbromür: $(C_6H_5)Br$ bleibt gelöst.

Durch weitere Einwirkung von Brom auf das Allylbromür-Bromwasserstoff hat Cahours eine Reihe von Substitutionsproducten erhalten, von denen er ausser Zusammensetzung nur die specifischen Gewichte und Siedetemperaturen angiebt.

$C_6H_6Br_2 = (C_6H_5)Br.HBr$ — Allylbromür-Bromwasserstoff,
specif. Gewicht 1,97 — Siedetemperatur 143° C.

$C_6H_5Br_3 = \left(C_6\begin{Bmatrix}H_4\\Br\end{Bmatrix}\right)Br.HBr$ — Bromallylbromür-Bromwasserstoff,
specif. Gewicht 2,336 — Siedetemperatur 192° C.

$C_6H_4Br_4 = \left(C_6\begin{Bmatrix}H_3\\Br_2\end{Bmatrix}\right)Br.HBr$ — Dibromallylbromür-Bromwasserstoff,
specif. Gewicht 2,469 — Siedetemperatur 226° C.

$C_6H_3Br_5 = \left(C_6\begin{Bmatrix}H_2\\Br_3\end{Bmatrix}\right)Br.HBr$ — Tribromallylbromür-Bromwasserstoff,
specif. Gewicht 2,601 — Siedetemperatur 255° C.

## Allylbromür.

Zusammensetzung: $(C_6H_5)Br$. — Diese Verbindung entsteht, wie zuvor bemerkt, durch Behandlung von Allylbromür-Bromwasserstoff mit einer alkoholischen Kalilösung; sie geht, nachdem sich Bromkalium abgesetzt hat, beim Erwärmen mit dem Alkohol über, und scheidet sich

aus dem Destillat auf Zusatz von Wasser als ein farbloses, schweres, aber leicht bewegliches, sehr flüchtiges Liquidum ab, welches eigenthümlich, wie ranzige Fische riecht. Es kann über Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation über Aetzkalk gereinigt werden. Das Destillat besitzt indess, nach Reynolds, keinen constanten Siedepunkt, indem derselbe von 45° C. langsam auf 70° C. steigt. Er scheint sogar desto unbeständiger zu sein, je länger und öfter man die Verbindung mit der alkoholischen Kalilösung digerirt. Das bei circa 45° C. übergehende Product hat, nach Reynolds, die Zusammensetzung des Allylbromürs. Was bei höherer Temperatur überdestillirt, ist kohlenstoff- und wasserstoffreicher. Reynolds vermuthet, dass längere Einwirkung des Kalis eine partielle Zersetzung des Allylbromürs in Allyloxyd, $C_6H_5O$, oder die Bildung eines basischen Allylbromürs, $C_6H_5O . C_6H_5Br$, bewirke. Nach Cahours siedet das Allylbromür bei 62° C. und hat 1,472 specif. Gewicht.

Bromallylbromür, $C_6H_4Br_2 = \left(C_6\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right.\right)Br$, entsteht, nach Cahours, auf ganz ähnliche Weise wie das Allylbromür, nämlich durch Digeriren des Bromallylbromür-Bromwasserstoffs mit alkoholischer Kalilauge. Dasselbe hat 1,95 specif. Gewicht und siedet bei 120° C.

## Allyloxyd.

Zusammensetzung: $(C_6H_5)O$. — Es ist ein farbloses, wasserhelles Oel von eigenthümlichem widerlichen Geruche, und ausgezeichnet durch seine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff, an welcher die bisherigen Versuche, es in chemisch reinem Zustande darzustellen, gescheitert sind. Es ist ferner durch die Eigenschaft charakterisirt, sich mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu einer festen, leicht krystallisirenden Verbindung zu vereinigen (s. unten), welche die Gegenwart desselben leicht erkennen und sich auch zur Darstellung desselben benutzen lässt. Es gelingt nämlich leicht, das Allyloxyd aus dem krystallisirten salpetersauren Silberoxyd-Allyloxyd durch Uebergiessen mit Ammoniak abzuscheiden, wobei es sich in ölartigen Tropfen auf der Oberfläche ansammelt.

Das Allyloxyd findet sich in der Natur fertig gebildet, und zwar als Gemengtheil des durch Destillation der Knoblauchzwiebeln erhaltenen sogenannten Knoblauchöls, welches der Hauptsache nach aus Allylsulfuret besteht. Seine Gegenwart in diesem Oele ist dadurch erkannt, dass dasselbe beim Vermischen mit einer concentrirten alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd sogleich Krystalle von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd erzeugt, noch ehe Bildung von Schwefelsilber (veranlasst durch Zersetzung des Allylsulfurets) erfolgt.

Wertheim, dem wir die Kenntniss des Allyloxyds und seiner Beziehungen zum Knoblauchöl wie zum Senföl verdanken, hat gezeigt, dass sich jenes auch unmittelbar aus dem Allylsulfocyanür (dem Hauptbestandtheil des ätherischen Senföls) darstellen lässt, dadurch nämlich, dass man

dasselbe in einer knieförmig gebogenen, hermetisch verschlossenen Glasröhre mit Natronkalk längere Zeit einer Temperatur von 120° C. aussetzt, wobei man der Röhre eine solche Stellung giebt, dass die sich condensirenden Dämpfe immer wieder auf den Natronkalk zurückfliessen. Zuletzt wird der leere Schenkel abwärts gekehrt und abgekühlt, um das überdestillirende Oel darin zu sammeln. Dasselbe besteht zum grössten Theile aus Allyloxyd. Im Rückstande findet sich Natriumrhodanür: $(C_6H_5) . CyS_2 + NaO = (C_6H_5)O + Na . CyS_2$.

Von den chemischen Verbindungen des Allyloxyds ist nur eine bekannt, nämlich das schon erwähnte

salpetersaure Silberoxyd-Allyloxyd, $AgO . NO_5 + C_6H_5O$, welches durch unmittelbare Vereinigung der beiden näheren Bestandtheile entsteht, von der jedoch zu ermitteln ist, welche Rolle darin das Allyloxyd spielt. Jenes Salz scheidet sich aus der heiss gesättigten alkoholischen Lösung beim Erkalten in flachen, stark glänzenden, farblosen Prismen mit fächerartiger Gruppirung ab, und bildet nach dem Ausgiessen und Trocknen zwischen Fliesspapier ein weisses glänzendes Pulver, welches sowohl am Lichte, wie auch beim Erhitzen auf 100° C. sich schwärzt, ohne jedoch sich merklich zu zersetzen. Es ist in Wasser und kochendem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und Aether nur wenig löslich.

Man erhält es leicht aus dem reinen Schwefelallyl oder dem rectificirten Knoblauchöl, indem man es mit einer concentrirten alkoholischen Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd vermischt. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann schwarzes Schwefelsilber aus; und in dem Maasse, als die Menge desselben zunimmt, sieht man auch das salpetersaure Silberoxyd-Allyloxyd in weissen Krystallen sich bilden. Die darüber stehende Mutterlauge reagirt stark sauer: $(C_6H_5)S + 2(AgO . NO_5) = (AgO . NO_5 + C_6H_5O) + AgS + NO_5$. Nach 24stündiger Einwirkung wird das Gemisch aufgekocht und siedend heiss filtrirt. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung aus und wird durch Waschen mit Alkohol und darauf mit ein wenig Wasser gereinigt.

Das salpetersaure Silberoxyd-Allyloxyd wird durch Salzsäure unter Ausscheidung von Chlorsilber zerlegt, während die darüber stehende Flüssigkeit einen eigenthümlichen Geruch annimmt. — Schwefelwasserstoff schlägt aus der wässerigen Lösung desselben Schwefelsilber nieder. — Von Ammoniak wird das Salz sehr leicht gelöst und in salpetersaures Silberoxyd-Ammoniak und Allyloxyd verwandelt, welches letztere sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ansammelt.

## Allylrhodanür.

Syn.: Aetherisches Senföl. — Dieses interessante schwefelhaltige ätherische Oel hat schon frühzeitig die Aufmerksamkeit der Chemiker erregt, und ist der Gegenstand vielfältiger Untersuchungen geworden.

Am sorgfältigsten und gründlichsten ist dasselbe von Wertheim und von Will untersucht.

Zusammensetzung: $C_8H_5NS_2 = (C_6H_5).CyS_2$. — Das Allylrhodanür ist ein farbloses, wasserhelles, das Licht stark brechendes Liquidum, welches den scharfen, durchdringenden Geruch des schwarzen Senfs im höchsten Grade besitzt. Die geringste Menge davon, in einem geschlossenen Raume verdunstet, reizt die Augen heftig zu Thränen. Es besitzt den brennenden Geschmack und die blasenziehende Eigenschaft des Senfs in noch viel höherem Maasse als dieser. Es ist im Wasser wenig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar, und wird aus der weingeistigen Lösung durch Wasser wieder ausgeschieden. Sein specif. Gewicht beträgt 1,010 bei 15° C. (Will), sein Lichtbrechungsvermögen 1,516; es siedet constant bei 148° C. Seine Dampfdichte ist von Will gleich 3,54 gefunden, was mit dem berechneten specif. Gewichte 3,41 nahe übereinstimmt. Schwefel und Phosphor werden davon in der Wärme gelöst, scheiden sich aber beim Erkalten wieder ab.

Zur Darstellung des rohen ätherischen Senföls, wie dasselbe in dem Handel vorkommt, rührt man den gestossenen Samen des schwarzen Senfs, nachdem er durch Auspressen von fettem Oel möglichst befreit ist, mit drei bis sechs Theilen kalten Wassers an, lässt die Mischung etwa einen Tag lang in einem verschlossenen Gefässe stehen, und destillirt dann so lange, als mit dem Wasser noch Oel übergeht. Um letzteres gleich von vornherein vom Wasser getrennt aufzusammeln, lässt man, nach Wittstock, das Destillat aus dem Kühlrohre in ein feuchtes, mit einer Glasplatte bedecktes Papierfilter laufen. Dasselbe lässt das Wasser hindurch, hält dagegen alles Oel zurück, welches man dann nach beendeter Destillation durch eine in die Spitze des Filters gemachte Oeffnung ablaufen lässt. — Die Ausbeute beträgt selten über $^1/_2$ Procent vom Gewichte des Senfsamens.

Das so gewonnene rohe Oel ist stets mehr oder weniger gelb gefärbt. Durch Rectification für sich oder mit dem gleichen Volumen Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und nochmalige Destillation, wobei ein wenig schwarzbraunes Harz zurückbleibt, wird es farblos und rein erhalten.

Das aus dem Meerrettig und dem Löffelkraut gewonnene ätherische Oel, ferner dasjenige, welches, nach Wertheim, durch Destillation der frischen Wurzel von *Allaria officinalis* erhalten wird, bestehen im Wesentlichen aus Allylrhodanür. Ueberhaupt scheint dasselbe in den flüchtigen Oelen vieler anderer Cruciferen häufig mit Schwefelallyl gemengt enthalten zu sein.

Das Allylrhodanür kommt nicht, wie man früher annahm, fertig gebildet in dem schwarzen Senfsamen vor. Denn wäre dies der Fall, so müsste man dasselbe aus dem trocknen Senfpulver durch Behandlung mit Alkohol extrahiren können. Ebenso wenig, als dies gelingt, erhält man Senföl durch Eintragen des zerkleinerten Samens in siedendes Wasser

und nachherige Destillation. Die Erfahrung hat gelehrt, dass längere Berührung des Senfpulvers mit kaltem oder lauwarmem Wasser eine nothwendige Bedingung zur Erzeugung des Senföls ist, und es unterliegt keinem Zweifel mehr, dass die Senfölbildung, wie die der Blausäure aus Amygdalin durch einen eigenthümlichen, ziemlich rasch sich beendigenden Gährungsprocess erfolgt. Beide Substanzen, sowohl diejenige, woraus sich das Senföl erzeugt, als auch das Ferment, befinden sich neben einander in dem Senf, ohne jedoch auf einander einzuwirken, da hierzu die Gegenwart von Wasser nothwendig ist. Man hat die erstere als eine Säure erkannt, welche darin mit Kali verbunden sein soll und von Bussy den Namen Myronsäure erhalten hat. Das Ferment ist Myrosin genannt. Es ist jedoch noch nicht gelungen, dieselben rein darzustellen. Letzteres findet sich in dem Samen sowohl des schwarzen wie des weissen Senfs, die Myronsäure dagegen nur in dem schwarzen Senf. Deshalb liefert der Samen des weissen Senfs beim Zerreiben mit Wasser und nachheriger Destillation kein Senföl, aber einen anderen Körper, das Sinapin, dem es seine Schärfe verdankt.

Die Myronsäure gewinnt man, nach Bussy, auf folgende Weise. Das bei 100° C. getrocknete und zur Entfernung des fetten Oels stark gepresste Mehl des schwarzen Senfs wird mit Alkohol von 85° C. zuerst kalt, dann bei 50°—60° C. extrahirt, ausgepresst und darauf mit Wasser ausgezogen. Den zur Syrupconsistenz verdampften wässerigen Auszug vermischt man zur Abscheidung schleimiger Materien mit schwachem Alkohol, filtrirt und dampft das Filtrat ab. Beim Erkalten krystallisirt dann myronsaures Kali aus, welches durch Abwaschen mit schwachem Alkohol gereinigt wird. Dieses Salz bildet grosse, durchsichtige, an der Luft unveränderliche Krystalle von kühlend bitterem Geschmack. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, in absolutem Alkohol unlöslich, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, verliert bei 100° C. kein Wasser, zerlegt sich aber in höherer Temperatur unter Aufblähen und mit Hinterlassung von schwefelsaurem Kali. — Bringt man zu seiner Auflösung in Wasser den wässerigen, Myrosin enthaltenden Auszug von weissem Senf, und erwärmt die Mischung auf 30°—40° C., so erzeugt sich nach kurzer Zeit ein starker Geruch nach Senföl.

Wird die concentrirte Lösung des myronsauren Kalis mit Weinsäure versetzt (100 Thle. des ersteren auf 38 Thle. krystallisirte Weinsäure), so fällt saures weinsaures Kali nieder, und die Myronsäure bleibt in der zur vollständigen Ausscheidung jenes Salzes mit schwachem Alkohol versetzten Flüssigkeit gelöst. Nach dem Verdunsten derselben erhält man sie als einen sauer reagirenden, farb- und geruchlosen Syrup von bitterem Geschmack, der mit Wasser und Alkohol mischbar ist, von Aether aber kaum gelöst wird und beim Erhitzen sich leicht zersetzt. Auch durch anhaltendes Kochen der wässerigen Lösung erfolgt Zersetzung unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas. — Die Säure enthält, nach

Bussy, ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickstoff und Schwefel.

Das Myrosin erhält man, nach Bussy, durch Ausziehen des weissen Senfmehls mit kaltem Wasser, Verdampfen der filtrirten Flüssigkeit bei einer 40° C. nicht überschreitenden Temperatur zur dünnen Syrupconsistenz und Uebergiessen mit Alkohol. Der dadurch entstehende Niederschlag, unreines Myrosin, wird abfiltrirt, wieder in Wasser gelöst und diese Lösung bei gelinder Wärme zur Trockne verdampft. In dieser Form enthält es stets noch Kalksalze wie auch Albumin beigemengt, von denen es noch nicht hat getrennt werden können. Es ist in seinen äusseren Eigenschaften dem Emulsin der Mandeln sehr ähnlich; in Wasser löst es sich zu einer schleimigen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Schütteln schäumt, und sowohl durch Erhitzen auf 60° C., wie durch Säuren und Alkohol leicht coagulirt. In diesem coagulirten Zustande besitzt es nicht mehr das Vermögen, aus myronsaurem Kali Senföl zu erzeugen, erhält dasselbe aber wieder, wenn man es einige Tage lang mit Wasser in Berührung lässt.

Es ist bemerkenswerth, dass das Myrosin durch keines der anderen Gährungsmittel ersetzt werden kann; weder das Emulsin der Mandeln, noch die gewöhnliche Bierhefe sind fähig, Senföl aus Myronsäure zu erzeugen; ebenso wenig entwickelt das Myrosin aus Amygdalin Blausäure.

Das Myrosin scheint nicht bloss in dem Samen des Senfs, sondern in dem aller Cruciferen enthalten zu sein.

Verwandlungen des Allylrhodanürs. Mit Ammoniak vereinigt sich das Allylrhodanür direct zu einer krystallinischen Verbindung, dem Thiosinnamin, wobei sein Geruch vollständig verschwindet.

Wird Allylrhodanür mit frisch gefälltem, in Wasser suspendirtem Bleioxydhydrat anhaltend geschüttelt, so verschwindet ebenfalls sein Geruch, und es hat sich dann unter Ausgabe der Elemente von 2 At. Kohlensulfid und Aufnahme von 2 At. Wasser in eine neue organische Salzbasis, das Sinapolin, $C_{14}H_{12}N_2O_2$, verwandelt, während das Kohlensulfid sich mit dem Bleioxyd in Schwefelblei und kohlensaures Bleioxyd zersetzt. — Die nämliche Veränderung bewirken Barytwasser und die wässerigen Lösungen der Alkalien; doch machen diese leicht Ammoniak daraus frei, wenn man nämlich das Gemisch sich zu stark erhitzen lässt.

Von einer concentrirten alkoholischen Kalilauge wird das Allylrhodanür unter starker Wärmeentwickelung zersetzt, wobei sein Geruch verschwindet und ein anderer lauchartiger an die Stelle tritt. Auch wenn man dasselbe tropfenweise einträgt, ist die Reaction so heftig, dass die Flüssigkeit ins Sieden geräth und nicht selten aus dem Gefässe herausgeschleudert wird. Die hierbei auftretenden Zersetzungsproducte sind kohlensaures Kali, welches während des Erkaltens in Krystallen anschiesst, ein dem Senföl ähnliches, aber sauerstoffhaltiges ätherisches Oel

von der ziemlich complicirten Zusammensetzung: $C_{28}H_{25}N_3S_4O_4$ (?), welches auf Zusatz von Wasser niederfällt, ferner Ammoniak und ein gelöst bleibendes Salz von der Formel: $(C_6H_5) . CyS_2 + KS . HS$, eine Doppelverbindung von Allylrhodanür mit Kaliumsulfhydrat (s. d. weiter unten).

Das eben erwähnte ätherische Oel, $C_{28}H_{25}N_3S_4O_4$, scheidet sich beim Verdünnen jener alkoholischen Lösung mit Wasser desto farbloser ab, je mehr beim Eintragen des Senföls Erhitzung vermieden war. Nachdem es wiederholt mit Wasser gewaschen, darauf zur Entfernung der färbenden Materien mit einer gesättigten Kochsalzlösung destillirt und über Chlorcalcium getrocknet ist, stellt es eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit dar von 1,036 specif. Gewicht bei 14⁰ C. Es besitzt einen milden, lauchartigen Geruch und süsslichen, kühlenden Geschmack. Es ist im Wasser nur wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich, siedet zwischen 215⁰ und 218⁰ C. Doch erleidet es, wenn man es für sich destillirt, eine partielle Zersetzung, indem Ammoniak frei wird und ein brauner, harzartiger Körper in der Retorte zurückbleibt. Selbst bei der Destillation mit Wasser oder Kochsalzlösung soll eine geringe Menge Ammoniak frei werden, daran erkennbar, dass das Destillat eine alkalische Reaction zeigt. — Wie das Allylrhodanür, wird jenes Oel durch Barytwasser in Schwefelbaryum und eine neue nicht flüchtige organische Salzbasis zerlegt von noch unbekannter Zusammensetzung, welche mit Platin- und Quecksilberchlorid leicht Doppelverbindungen eingeht.

Will, welcher das beschriebene Verhalten des Senföls am sorgfältigsten studirt hat, vermuthet, dass das bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Allylrhodanür sich bildende Oel nebst dem frei werdenden Ammoniak secundäre Zersetzungsproducte einer Verbindung seien von der Zusammensetzung: $C_{14}H_{14}N_2S_2O_2$, von welcher er annimmt, dass 2 At. derselben durch die Einwirkung des Kalis in 1 At. Ammoniak und 1 At. des beschriebenen Oels zerfallen.

Eine ähnliche Zersetzung des Allylrhodanürs, wie alkoholische Kalilauge hervorbringt, bewirkt auch gepulvertes Kalihydrat, nur sind die Producte schwieriger zu verfolgen, da eine übermässige Temperaturerhöhung hier nicht so leicht zu vermeiden ist.

Durch längeres Stehen im Tageslichte erleidet das reine Senföl auch in einem verschlossenen Gefässe eine freiwillige Zersetzung, dadurch erkennbar, dass es eine rothbraune Färbung annimmt und allmälig einen schmutzig orangegelben Körper ausscheidet, welcher nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit Aether ganz dem aus Kaliumrhodanür durch Chlor abgeschiedenen sogenannten Schwefelcyan gleicht. Er löst sich in Kali mit gelber Farbe und wird daraus durch Essigsäure wieder in schwefelgelben Flocken gefällt.

Mit Natron-Kalk in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre längere Zeit auf 120⁰ C. erhitzt, verwandelt sich das Allylrhodanür in Rhodannatrium und Allyloxyd (s. d. S. 373).

Kalium zersetzt das Senföl schon bei gewöhnlicher Temperatur

unter Gasentwickelung; beim Erhitzen erfolgt meist eine heftige Explosion. Die dabei auftretenden Zersetzungsproducte sind noch nicht genauer untersucht.

Wird Allylrhodanür mit einfach Schwefelkalium in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre längere Zeit auf 120° C. erhitzt, so entsteht Schwefelcyankalium und Allylsulfuret, welches mit dem Knoblauchöl identisch ist.

Chlorgas erzeugt mit dem Senföl unter Salzsäurebildung seideglänzende, sehr flüchtige Krystalle, die sich an der Luft unter Zersetzung färben. — Brom verwandelt sich damit unter Wärmeentwickelung und Aufschäumen in ein braunes Harz. — Jod löst sich darin, wie es scheint, unverändert mit dunkelbraunrother Farbe.

Salpetersäure wirkt ziemlich heftig auf Senföl ein und verwandelt es zunächst unter Entwickelung von Stickoxydgas in eine gelbe, spröde, harzartige Masse, die im Wasserbade zu einem gelben Liquidum schmilzt, beim Erkalten wieder erhärtet. Sie hat den Namen Nitrosinapylharz erhalten, und soll, nach Löwig und Weidmann, der Formel $C_{24}H_{12}N_6S_4O_{12}$ entsprechend zusammengesetzt sein. Dieses Harz ist in Wasser und Alkohol unlöslich, in Aether schwer löslich. Kali und Ammoniak lösen nur einen Theil davon auf. Die rothgelbe Lösung lässt auf Zusatz von Säuren eine Substanz in gelben Flocken wieder fallen. Der Nitrosinapylharz genannte Körper ist demnach wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Substanzen. — Durch fortgesetzte Einwirkung von Salpetersäure wird dasselbe wieder gelöst und in Nitrosinapylsäure verwandelt, unter gleichzeitiger Bildung von Oxalsäure und Schwefelsäure. Man erhält diese Säure rein, wenn man die saure Lösung im Wasserbade abdampft, den im Wasser gelösten Rückstand mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, und aus dem gelösten nitrosinapylsauren Baryt den Baryt durch Schwefelsäure ausfällt. Nach dem Abdampfen der sauren Flüssigkeit im Wasserbade erstarrt die Säure zu einer gelben, wachsähnlichen Masse, die sich durch fortgesetztes Erwärmen leicht zersetzt. Sie hat, nach Löwig und Weidmann, die Zusammensetzung: $C_{18}H_9N_7SO_{17}$ (?); ist im Wasser mit gelber Farbe löslich, erzeugt mit Kali und Baryt gelbe, ebenfalls lösliche Verbindungen, welche durch Blei- und Silbersalze gefällt werden. Sie giebt beim Kochen mit Kali Ammoniak aus, und wird von kochender Salpetersäure in Oxalsäure, Schwefelsäure und andere Zersetzungsproducte verwandelt.

Verschiedene Metalle, z. B. Quecksilber, schwärzen sich, wenn sie mit Allylrhodanür in Berührung kommen. Auch entstehen in den alkoholischen Lösungen mehrerer Metallsalze, z. B. von salpetersaurem Silberoxyd und essigsaurem Bleioxyd, auf Zusatz von Senföl Fällungen von schwarzem Schwefelmetall. — Mit Eisenoxydsalzen erzeugt es nicht die für die unorganischen Rhodanüre charakteristische blutrothe Färbung.

Das Allylrhodanür vereinigt sich direct mit den Schwefelverbindungen und den Sulfhydraten der Metalle der Alkalien und alkalischen

Erden, wenn sie in alkoholischen Lösungen zusammengebracht werden, zu den folgenden Doppelsalzen, welche unlängst von Will dargestellt und beschrieben sind.

Allylrhodanür-Schwefelkalium, $(C_6H_5) . CyS_2 + 2 KS$, scheidet sich, wenn man eine mit Senföl gemischte alkoholische Lösung von einfach Schwefelkalium in gelinder Wärme verdunstet, als weisses körniges Salz ab, welches beim Erhitzen, ohne seine Farbe zu ändern, Allylrhodanür ausgiebt. Die Mutterlauge, aus welcher sich jenes Salz abgesetzt hat, liefert beim weiteren Verdunsten im luftleeren Raume über Schwefelsäure nadelförmige, kaum gelblich gefärbte Krystalle, welche sich dem ersteren Salze ähnlich verhalten, von der Zusammensetzung: $(C_6H_5) . CyS_2 + KS$. Sie enthalten 1 At. Schwefelkalium weniger als die erste Verbindung.

Allylrhodanür-Kaliumsulfhydrat: $(C_6H_5) . CyS_2 + KS . HS$. Eine alkoholische oder auch eine wässerige Lösung von Kaliumsulfhydrat, die man so lange mit Senföl versetzt, bis der Geruch des letzteren nicht mehr verschwindet, liefert beim langsamen Verdunsten im Vacuum und bei nicht zu unbeträchtlichen Mengen grosse rhombische Tafeln von oft zolllangem Durchmesser. Beim rascheren Verdampfen bilden sich nadelförmige Krystalle. Dieselben sind in der Flüssigkeit durchsichtig und farblos, werden aber an der Luft undurchsichtig und gelb. Sie verlieren damit zugleich ihre Form und sind dann nicht mehr vollkommen in Wasser löslich. Beim Auflösen bleibt eine zähe, schwefelgelbe Masse zurück. Die wässerige Lösung des frisch bereiteten Salzes lässt sich erhitzen, ohne Senföl auszugeben; versetzt man aber die warme Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, so fällt schwarzes Schwefelsilber nieder, und die Flüssigkeit riecht stark nach Senföl. Letzteres wird auch durch Erhitzen des trocknen Salzes in reichlicher Menge entwickelt.

Dieses Salz ist identisch mit der S. 377 erwähnten Kaliumverbindung, welche nach Behandlung von Senföl mit weingeistiger Kalilösung auf Zusatz von Wasser in der Flüssigkeit enthalten ist, und daraus beim Verdunsten krystallisirt.

Allylrhodanür-Natriumsulfhydrat, $(C_6H_5).CyS_2 + (NaS.HS) + 6 HO$, scheidet sich beim Vermischen einer warmen alkoholischen Lösung von Natriumsulfhydrat mit Senföl in perlmutterglänzenden, fettig anzufühlenden Krystallblättchen ab, die beim Erhitzen zuerst schmelzen und dann Senföl ausgeben. Es lässt sich ebenso wenig wie das entsprechende Kalisalz ohne Zersetzung aufbewahren.

Allylrhodanür-Ammoniumsulfhydrat: $(C_6H_5) . CyS_2 + H_4NS . HS$. Eine gesättigte, farblose Lösung von Ammoniumsulfhydrat in starkem Alkohol, erhitzt sich beim Vermischen mit Allylrhodanür stark, wobei der Geruch des letzteren verschwindet, und erstarrt nach wenigen Augenblicken zu einem Brei von farblosen Krystallblättchen. Diese Verbindung ist ebenfalls wenig beständig.

Allylrhodanür-Schwefelbarium: $(C_6H_5) . CyS_2 + 2 BaS +$

2 HO (oder + 6 HO). Vermischt man eine gelbe warme Lösung von Schwefelbarium, wie man sie durch Behandlung des rohen Schwefelbariums mit Wasser erhält, nach und nach mit Senföl, bis der Geruch des letzteren nicht mehr verschwindet, so setzt sich beim Erkalten der warm filtrirten Flüssigkeit jenes Doppelsalz in farblosen oder schwach gelblichen Blättchen ab, die an der Luft zu einem weissen Pulver zerfallen. Man kann dasselbe aus der wässerigen Lösung auch durch Alkohol ausfällen. Es ist wenig beständig, riecht nach Senföl, schmilzt in der Wärme nicht und verglimmt bei stärkerem Erhitzen. Es scheint, wie obige Formel ausspricht, mit verschiedenem Wassergehalte krystallisiren zu können.

Allylrhodanür-Bariumsulfhydrat: $(C_6H_5) . CyS_2 + (BaS . HS) + 4 HO$. Es entsteht beim Erwärmen einer mit Schwefelwasserstoff übersättigten und mit etwas Alkohol versetzten Lösung von Schwefelbarium mit Senföl, oder wenn man Barythydrat und Senföl in Wasser vertheilt und unter Zusatz von Weingeist Schwefelwasserstoff einleitet. Beim Verdunsten dieser Lösung scheidet es sich in der Natriumverbindung ähnlichen Krystallblättchen ab.

Die der vorigen analoge Kalkverbindung, auf dieselbe Weise dargestellt, bleibt nach dem Verdunsten seiner Auflösung im Wasserbade als eine schwach gelblich gefärbte, durchsichtige Gallerte zurück, die beim weiteren Trocknen sich unter reichlicher Entwickelung von Senföl zersetzt.

Allylrhodanür-Bleisulfhydrat, $(C_6H_5) . CyS_2 + (PbS . HS)$, entsteht, wenn man eine Auflösung von Allylrhodanür-Kaliumsulfhydrat in der 200fachen Menge Wasser mit essigsaurem Bleioxyd fällt. Der fein vertheilte Niederschlag vereinigt sich beim Schütteln zu citrongelben käseartigen Flocken, welche nach dem Abgiessen der Flüssigkeit schnell aufs Filter gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen, dann zwischen Fliesspapier ausgepresst und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden. Dabei erleidet die Verbindung indess stets eine partielle Zersetzung unter Bildung von Senföl und Schwefelblei. Beim Erhitzen auf 100° C. erfolgt dieselbe sehr rasch. Das Allylrhodanür-Schwefelwasserstoff ist noch nicht dargestellt. Versetzt man eine concentrirtere Auflösung der Kaliumverbindung mit Essigsäure, so erfolgt Zersetzung unter Ausscheidung von Schwefel.

## Allylsulfuret,

auch Knoblauchöl genannt, dessen Hauptbestandtheil dasselbe ausmacht. Es ist 1844 von Wertheim entdeckt, welcher kurz darauf auch die verwandtschaftlichen Beziehungen desselben zum Allylrhodanür feststellte.

Zusammensetzung: $(C_6H_5) S$. — Es bildet eine wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche den eigenthümlichen penetranten Geruch des Knoblauchs im hohen Grade besitzt. Es ist leichter als

Wasser und nur wenig darin löslich, mit Alkohol und Aether mischbar; lässt sich unverändert destilliren (siedet bei ohngefähr 150° C.?).

Das rohe Knoblauchöl, welches man durch Destillation von zerstossenen Knoblauchzwiebeln mit Wasser erhält (von 100 Pfund Zwiebeln ohngefähr 3 bis 4 Unzen), ist ein Gemenge verschiedener Verbindungen und unterscheidet sich von dem reinen Schwefelallyl dadurch, dass es im Wasser untersinkt und dass es sich nicht unzersetzt destilliren lässt. Versucht man es für sich zu rectificiren, so färbt es sich, sobald die Temperatur 140° C. erreicht hat, dunkel, erhitzt sich und entwickelt Dämpfe von unerträglichem Geruch, ohne Schwefelallyl zu geben. Eine schwarzbraune klebrige Masse bleibt zurück. Erhitzt man aber das rohe Oel in einer Retorte aus einem Kochsalzbade, so gehen etwa zwei Drittel desselben als blassgelbes, oder nach nochmaliger Rectification als farbloses Liquidum über, welches auf Wasser schwimmt und minder widrig riecht als das rohe Product. Dasselbe ist jedoch noch nicht reines Allylsulfuret, sondern enthält etwas Allyloxyd (vergl. S. 372) und ein mehrfach Schwefelallyl beigemengt, von denen es durch Behandlung mit Kalium befreit werden kann. Dieses Metall zerlegt nämlich das Allyloxyd unter Bildung von brennbaren Gasen, und bewirkt anderseits eine Reduction der höheren Schwefelverbindung zu Allylsulfuret, wobei es sich mit einer leberbraunen Schicht bekleidet. Wird dann nach einiger Zeit die Flüssigkeit rectificirt, so geht reines Allylsulfuret in die Vorlage über, dessen Reinheit man leicht daran erkennt, dass Kalium sich unverändert darin erhält. Die Menge desselben beträgt wieder etwa zwei Drittel des rectificirten Knoblauchöls.

Das Schwefelallyl kommt nebst Senföl ausserdem in der Wurzel und im Kraute von *Alliaria officinalis*, im Kraute und Samen von *Iberis amara*, im Kraute von *Lepidium ruderale*, in der Wurzel und im Samen von *Raphanus sativus* u. a. vor, zum Theil fertig gebildet, zum Theil erst bei Gegenwart von Wasser durch einen Gährungsprocess erzeugt.

Eine andere Darstellungsmethode des Allylsulfurets besteht darin, dass man Allylrhodanür in einer knieförmig gebogenen, hermetisch verschlossenen Röhre eine Zeitlang mit gepulvertem einfach Schwefelkalium auf 120° C. erhitzt. Wenn man den Apparat so stellt, dass die sich verflüchtigenden Producte auf das in dem einen Schenkel befindliche Schwefelkalium zurücktropfen, so geht bei nachheriger Destillation fast reines Schwefelallyl in den zuvor abwärts gekehrten Schenkel der Röhre über; im Rückstande befindet sich eine entsprechende Menge Kaliumrhodanür.

Das reine Allylsulfuret wird, wie zuvor bemerkt, von metallischem Kalium nicht verändert. — Mit einer alkoholischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd erzeugt es einen Niederschlag von Schwefelsilber und die krystallisirende Verbindung von salpetersaurem Silberoxyd-Allyloxyd (s. d. S. 373). — Rauchende Salpetersäure löst dasselbe unter stürmischer Zersetzung und erzeugt daraus Schwefelsäure und Oxalsäure. Beim Verdünnen der sauren Lösung mit Wasser scheiden sich gelblich-

weisse Flocken ab. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit purpurrother Farbe gelöst und daraus durch Wasser unverändert wieder ausgefällt.

Gleichwie sich das Schwefelallyl aus dem Allylrhodanür durch Behandlung mit Schwefelkalium bildet, so lässt sich auch umgekehrt das Allylrhodanür, wie Wertheim nachgewiesen hat, aus jenem wieder erzeugen. Am besten eignet sich hierzu das weiter unten beschriebene Quecksilber-Doppelsalz des Allylsulfurets (s. d. S. 383 und 384).

Das Allylsulfuret bildet, nach Wertheim, mit mehreren Schwefelmetallen eigenthümliche Salze, in denen es muthmaasslich den basischen Bestandtheil ausmacht.

Schwefelpalladium-Allyl: $2\,(C_6H_5S)\,.\,3\,PdS$. Man erhält diese Verbindung als lockeren kermesbraunen Niederschlag, wenn man eine wässerige Lösung von salpetersaurem Palladiumoxydul tropfenweise mit Schwefelallyl versetzt. Die Farbe erscheint bald heller, bald dunkler, je nach der Concentration der angewandten Lösung. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich, und bildet nach dem Trocknen ein geruch- und geschmackloses Pulver, welches beim Erwärmen auf 100° C. den Geruch nach Knoblauchöl verbreitet, bei stärkerem Erhitzen an der Luft unter Bildung von schwefliger Säure und mit Hinterlassung von metallischem Palladium verbrennt. — Bei der Bildung dieses Körpers scheint der Sauerstoff des Palladiumoxyduls sich auf das Allylatom zu übertragen, welches seinen Schwefel an das Palladium abgegeben hat, und dann ein Doppelsalz von salpetersaurem Allyloxyd und salpetersaurem Palladiumoxydul zu entstehen, welches in der Flüssigkeit aufgelöst bleibt. Es ist übrigens nicht gelungen, diese Verbindung aus der Mutterlauge abzuscheiden.

Schwefelplatin-Allyl: $(C_6H_5)\,S\,.\,PtS_2$. Wenn man eine alkoholische Lösung von Platinchlorid mit Schwefelallyl versetzt und dann so viel Wasser hinzufügt, dass eben eine starke Trübung sich zeigt, so scheidet sich alsbald ein reichlicher gelber Niederschlag ab, welcher dem Platinsalmiak sehr gleicht. Eine grössere Menge Wasser fällt dieselbe Substanz in Gestalt eines gelbbraunen Harzes, welches in diesem Zustande schwer zu reinigen ist. Sie ist eine Doppelverbindung von Schwefelplatin-Allyl mit Chlorplatin-Allyl: $3\,(C_6H_5S\,.\,PtS_2) + C_6H_5Cl\,.\,PtCl_2$. Dieselbe ist in Wasser beinahe unlöslich, und auch in Alkohol und Aether, nachdem sie einmal abgeschieden ist, schwer löslich. Durch Waschen mit Alkohol und Wasser gereinigt, verträgt sie eine Temperatur von 100° C., ohne sich zu verändern; bei stärkerem Erhitzen wird sie missfarbig und zuletzt schwarz von Schwefelplatin, welches als trocknes Pulver zurückbleibt. Salzsäure, Alkalien und Schwefelwasserstoff verändern sie nicht.

Wenn man sie mit Schwefelammonium übergiesst und unter häufigem Schütteln längere Zeit damit in Berührung lässt, so geht ihre gelbe Farbe allmälig in helles Kermesbraun über und die Flüssigkeit enthält

hernach Chlorammonium aufgelöst. Dieser kermesbraune Körper ist das Schwefelplatin-Allyl von obiger Zusammensetzung. Dasselbe ist in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich und lässt sich im Vacuum über Schwefelsäure ohne Veränderung trocknen. Beim Erhitzen auf 100° C. verliert es eine bestimmte Menge Schwefelallyl, und eine etwas dunkler gefärbte Verbindung bleibt zurück, deren Zusammensetzung die Formel $5 (C_6H_5S) . 6 PtS_2$ entspricht. Durch stärkeres Erhitzen, auf 140° C., erleidet dieselbe keine weitere Veränderung; aber zwischen 150° und 160° C. entweicht eine neue Portion Schwefelallyl, und der noch dunkler gefärbte Rückstand besteht aus einer Verbindung von 2 At. Schwefelallyl mit 3 At. Schwefelplatin: $2 (C_6H_5S) . 3 PtS_2$.

Die Zusammensetzung und Entstehungsweise der erst beschriebenen Chlorplatin-Allyl enthaltenden Doppelverbindung setzt die Bildung von noch mehr Allylchlorür, als darin enthalten ist, voraus, welches in der Mutterlauge aufgelöst sein muss. Wertheim vermuthet, das es darin mit Chlorplatin zu einem Doppelsalze vereinigt vorhanden sei, dessen Leichtlöslichkeit der Trennung vom überschüssigen Platinchlorid Schwierigkeiten bereitet. Bei Anwendung einer sehr concentrirten alkoholischen Chlorplatinlösung beobachtete derselbe mehrere Male goldglänzende Krystallschuppen, die bei der geringsten Verdünnung mit Wasser sogleich wieder verschwanden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieselben die vermuthete Verbindung von Chlorplatin mit Chlorallyl sind.

Schwefelquecksilber-Allyl mit Chlorquecksilber-Allyl, $(C_6H_5S . 2 HgS) + (C_6H_5Cl . 2 HgCl)$, scheidet sich beim Vermischen concentrirter alkoholischer Lösungen von Schwefelallyl und Quecksilberchlorid als reichlicher weisser Niederschlag ab, welcher sich durch längeres Stehen oder nach Zusatz von Wasser noch vermehrt. Derselbe besteht aus einem Gemenge zweier Verbindungen, von denen die eine durch Kochen mit Alkohol ausgezogen werden kann. Die gelöste Verbindung, welche nur den kleineren Theil des ursprünglichen Niederschlages ausmacht, wird durch Zusatz einer hinreichenden Menge Wasser nach längerem Stehen fast vollständig wieder ausgefällt. Sie bildet nach dem Auswaschen und Trocknen ein schweres weisses, in Wasser unlösliches und auch in Aether und Alkohol schwierig lösliches Pulver von der Zusammensetzung: $(C_6H_5S . 2 HgS) + (C_6H_5Cl . 2 HgCl)$, welches vom Sonnenlichte und durch Erwärmen geschwärzt wird. Beim stärkeren Erhitzen in einer Glasröhre sublimirt Quecksilberchlorür mit metallischem Quecksilber gemengt. — Durch Einwirkung von Kalilauge, welches Quecksilberoxyd ausscheidet, scheint das zweite Glied dieser Doppelverbindung zersetzt zu werden.

Der in Alkohol unlösliche Theil des obigen Niederschlags enthält dieselben Bestandtheile in anderen Verhältnissen.

Wird eins dieser Quecksilber-Doppelsalze oder das Gemenge derselben mit überschüssigem trocknem Kaliumrhodanür gemengt und in einem Destillationsapparate auf 120° bis 130° C. erhitzt, wobei letzteres

Salz schmilzt, so tritt alsbald eine Schwärzung der Masse von ausgeschiedenem Schwefelquecksilber ein, und in der Vorlage sammeln sich Tropfen von Senföl an, mit Knoblauchöl gemengt. Bei diesem Process tritt nur das zweite Glied des obigen Doppelsalzes, das Chlorquecksilber-Allyl, mit dem Rhodankalium in Wechselwirkung, etwa nach folgender Gleichung: $C_6H_5Cl . 2\,HgCl + 3\,(K . Cy\,S_2) = 3\,KCl + Hg . Cy\,S_2 + (C_6H_5) . Cy\,S_2$, während das andere Glied $(C_6H_5S . 2\,HgS)$ sich geradeauf in Schwefelquecksilber und Schwefelallyl zerlegt.

Wie schon erwähnt, ist die Identität der in dem Propylengas und in dem Senföl angenommenen Radicale noch nicht nachgewiesen. Es würde von grossem wissenschaftlichen Interesse sein, zu untersuchen, ob sich das Allylrhodanür oder Allylsulfuret unmittelbar aus dem Allylchlorür-Chlorwasserstoff, dem Allylchlorür oder den entsprechenden Bromverbindungen erhalten lässt. Wenn es gelänge, z. B. durch geeignete Behandlung des Allylchlorür-Chlorwasserstoffs mit Schwefelkalium das Schwefelallyl darzustellen, so würde man ohne Zweifel auch aus dem Vinylchlorür-Chlorwasserstoff ein Vinylsulfuret und dann weiter das dem Senföl homologe Vinylrhodanür gewinnen. Im Hinblick auf solche Ergebnisse muss vor Allem eine sorgfältige Wiederholung der schon vor langer Zeit von Löwig und Weidmann angestellten Versuche über die Producte der Einwirkung von Schwefelkalium und Kaliumsulfhydrat sehr wünschenswerth erscheinen.

Wenn man in Erwägung zieht, dass das Aethylrhodanür durch Oxydation mittelst Salpetersäure in Aethyldithionsäure umgewandelt wird, so liegt die Vermuthung nahe, dass auch das Allylrhodanür durch geeignete Behandlung mit dieser Säure zu Allyldithionsäure, $HO . (C_6H_5)^\frown S_2, O_5$, oxydirt werden möge. Dem scheint zwar die S. 378 mitgetheilte Beobachtung von der Bildung des Nitrosinapylharzes und und der Nitrosinapylsäure zu widersprechen, indess dürfte Salpetersäure von verschiedener Concentration leicht verschiedene Zersetzungsproducte erzeugen.

Die Annahme, dass das Vinyl und Allyl dem Aethyl analoge Radicale seien, würde eine wesentliche Stütze erhalten, wenn es gelänge, jene eben so wie das Aethyl, den Wasserstoffatomen des Ammoniaks zu substituiren. Eine ganz vor Kurzem erschienene sehr verdienstliche Arbeit von Natanson hat diese Frage im angedeuteten Sinne theilweise günstig beantwortet. Ohne der späteren Beschreibung der von Natanson entdeckten Verbindungen vorgreifen zu wollen, erwähne ich hier, dass durch Erhitzen von Vinylchlorür-Chlorwasserstoff mit wässerigem Ammoniak in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 150° C. neben Salmiak das Chlorid eines Ammoniums entsteht, worin 1 At. Vinyl für 1 At. Wasserstoff enthalten ist, $\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N . Cl$. Wenn hierdurch auf der einen Seite die Existenz des Vinyls als eines dem Aethyl analogen Radicals bewiesen ist, so unterscheidet sich auf der anderen Seite jenes Vinyl-

ammoniumchlorür wesentlich dadurch von dem entsprechenden Aethylammoniumchlorür, dass durch Erhitzen mit Kalk kein dem Aethylamin correspondirendes Vinylamin hervorgebracht werden kann, und dass überhaupt letzteres gar nicht zu existiren scheint. Das Vinylammonium lässt sich dagegen wie das Teträthylammonium (Ammonium, worin alle vier Wasserstoffatome durch Aethyl substituirt sind) vom Chlor auf den Sauerstoff übertragen, und bildet damit eine starke Salzbasis, das Vinylammoniumoxydhydrat, welche sich ähnlich wie Kaliumoxydhydrat verhält.

Höchst interessant ist die von Natanson gemachte Beobachtung, dass die wässerige Lösung des Vinylammoniumchlorürs beim Erwärmen mit salpetrigsaurem Silberoxyd Aldehyd (acetylige Säure) liefert, dass also durch die oxydirende Wirkung der salpetrigen Säure eine Vinylverbindung ebensowohl wie das Aethyloxydhydrat in eine Acetylverbindung übergeführt werden kann.

Ich will hier noch bemerken, dass Natanson aus jener Reaction folgert, es sei das Vinyl mit dem Radical der Acetylverbindungen, dem Acetyl, identisch, und deshalb das Vinylammoniumchlorür Acetylammoniumchlorür nennt. Diese Annahme ist jedoch zu verwerfen, da sie mit anderen Thatsachen im directen Widerspruche steht. Ich werde später bei Beschreibung der Acetylverbindungen auf diesen Gegenstand zurückkommen.

Von den nach dem Allyl folgenden, kohlenstoffreicheren Radicalen dieser Reihe ist ebenfalls noch keins im freien Zustande dargestellt. Auch ihre Verbindungen sind verhältnissmässig so wenig untersucht, dass sich unsere Kenntnisse fast allein auf die dem Vinylwasserstoff homologen Hydrüre beschränken. Es haben deshalb bis jetzt vorzugsweise nur diese Hydrüre nach einem durch Uebereinkunft ziemlich allgemein adoptirten Nomenclaturprincip — nämlich durch Anhängen der Sylbe „en" an die Namen der Alkoholradicale von gleichem Gehalt an Kohlenstoffatomen — gebildete Namen erhalten. Bei der gegenwärtig noch so geringen Bekanntschaft mit jenen Verbindungen und ihren Derivaten erscheint es nicht angemessen, den darin präsumirten Radicalen, für welche passende Namen noch fehlen, schon jetzt solche zu geben. Ich werde deshalb die weiteren, bis jetzt bekannten Homologe des Allylwasserstoffs nebst Abkömmlingen unter den Namen: Butylen: $(C_8H_7)H$; Amylen: $(C_{10}H_9)H$; Caproylen: $(C_{12}H_{11})H$; Caprylen: $(C_{16}H_{15})H$; Elaen: $(C_{18}H_{17})H$; Ceten: $(C_{32}H_{31})H$; Ceroten: $(C_{54}H_{53})H$, und Melen: $(C_{60}H_{59})H$, beschreiben.

## Butylen.

Syn. Ditetryl; Butyren. — Es ist zuerst von Faraday als Bestandtheil des aus Oel bereiteten Leuchtgases beobachtet.

Zusammensetzung: $C_8H_8 = (C_8H_7)H$. — Es ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur ein Gas von eigenthümlichem, penetrantem Geruch. Bis — 18° C. erkältet, condensirt es sich und bildet ein farbloses, dünn-

flüssiges Oel, welches noch unter 0°C. siedet. Seine Dampfdichte ist = 1,993 gefunden (berechnet : 1,941). Das Gas wird von Wasser wenig, von Alkohol in reichlicher Menge absorbirt, welcher letztere davon einen eigenthümlichen Geschmack annimmt und beim Vermischen mit Wasser aufbraust. Olivenöl löst ungefähr sein sechsfaches Volumen davon. Es brennt mit stark leuchtender russender Flamme. —

Wenn man das aus Oel erzeugte Leuchtgas durch einen Druck von 30 Atmosphären comprimirt, so condensirt sich daraus, nach Faraday, ein Gemenge verschiedener flüssiger Oele (etwa 4 Liter? aus 1000 Cubikfuss), hauptsächlich aus Butylen und Benzol bestehend. Wird diese Flüssigkeit in einem Destillirapparat, welcher mit einer auf — 18° C. erkälteten Kühlvorrichtung versehen ist, allmälig auf + 38° C. erwärmt, und das Destillat noch einige Male bei jedesmal niederer Temperatur rectificirt, so erhält man zuletzt das flüchtige Butylen ganz rein. — Das Butylen ist von Cahours auch unter den gasförmigen Producten beobachtet, welche beim Erhitzen von Pelargonsäure und anderen kohlenstoffreichen homologen Säuren, mit Natronkalk entweichen.

Bei der Elektrolyse einer concentrirten wässerigen Lösung von valeriansaurem Kali in dem S. 235 Fig. 6 abgebildeten Apparat wird am + Pol mit dem flüssigen Butyl ein Gemenge von Kohlensäure und Butylengas frei, welches letztere, wie schon S. 282 bemerkt, als secundäres Oxydationsproduct des Butyls zu betrachten ist. Leitet man jenes Gasgemenge durch einen mit Kalilauge gefüllten Apparat, so erhält man das Butylengas rein.

Schwefelsäure absorbirt das Gas vollständig und in grosser Menge, ohne dass schweflige Säure frei wird; sie färbt sich dadurch dunkel, nimmt einen eigenthümlichen, wenig angenehmen Geruch an, und wird nachher durch Wasser getrübt. Das Product ist eine Säure von nicht näher ermittelter Natur, vielleicht $HO . (C_8H_7)^\frown S_2O_5$.

Lässt man Butylengas in einem doppelt tubulirten, unten in eine Spitze auslaufenden Glaskolben (Fig. 11, S. 354) bei zerstreutem Lichte mit Chlorgas sich mischen, so zwar, dass ersteres immer im Ueberschuss vorhanden bleibt, so vereinigen sie sich unter nicht unbeträchtlicher Wärmeentwickelung zu einem ölartigen, in Wasser untersinkenden Körper, dem

Chlorbutylen, auch Chlorditetryl genannt, von der Zusammensetzung: $C_8H_8Cl_2 = (C_8H_7)Cl . HCl$. Das rohe Product ist zur Entfernung der beigemengten Salzsäure mit verdünnter wässeriger Kalilauge, darauf mit reinem Wasser zu schütteln, dann über Chlorcalcium zu trocknen und schliesslich der fractionirten Destillation zu unterwerfen, wobei man das unter 130° C. zuerst übergehende Destillat gesondert auffängt, bis man nach wiederholter Rectification ein constant bei 123° C. siedendes Product, das reine Chlorbutylen, erhält.

Dasselbe ist ein klares farbloses Oel von angenehmem, süsslichem Geruch, dem des Vinylchlorür-Chlorwasserstoffs sehr ähnlich, und bren-

nendem Geschmack. Es ist schwerer als Wasser, darin unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, siedet bei 123° C. Sein specif. Gewicht beträgt 1,112 bei 18° C., seine Dampfdichte ist gleich 4,426 gefunden (berechnet 4,395). Es brennt in der Weingeistflamme mit leuchtender russender Flamme unter Bildung von salzsauren Dämpfen.

Seine Entstehung und sein chemisches Verhalten ist dem des analog zusammengesetzten Vinylchlorür - Chlorwasserstoffs vollkommen ähnlich. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilösung fällt Chlorkalium in Menge nieder, und wenn man hernach die davon abgegossene alkoholische Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so sondert sich auf der Oberfläche eine flüchtige Verbindung in Oeltropfen aus, deren Geruch sich von dem des Chlorbutylens wesentlich unterscheidet, und die wahrscheinlich der Formel $(C_8H_7)Cl$ entsprechend zusammengesetzt ist.

Der bei der Rectification des rohen Chlorbutylens zurückbleibende, weniger flüchtige Theil enthält chlorreichere Verbindungen, ohne Zweifel Substitutionsproducte desselben, deren Bildung bei obiger Darstellung des Chlorbutylens schwer zu vermeiden ist. Man erhält dieselben in reichlicherer Menge durch Behandlung des Chlorbutylens mit trocknem Chlorgas. Mit einem Ueberschuss des letzteren dem directen Sonnenlichte ausgesetzt, verwandelt es sich in eine zähe, noch Wasserstoff enthaltende Masse. — Auch Antimonperchlorid absorbirt das Butylen in grosser Menge und lässt bei nachheriger Destillation ein Oel übergehen, dessen Zusammensetzung der Formel: $C_8H_7Cl_3 = \left(C_8\begin{Bmatrix}H_6\\Cl\end{Bmatrix}\right)Cl \,.\, HCl$ am nächsten kommt.

Anhang. Mit dem Namen Odmyl hat Anderson einen Kohlenwasserstoff von gleicher Zusammensetzung wie das Butylen belegt, welchen er als Radical einer von ihm dargestellten Schwefelverbindung: $C_8H_8S_2$, des Schwefelodmyls (vielleicht $C_8H_7S \,.\, HS$), annimmt. Die Zusammensetzungsweise dieses Schwefelodmyls und die Doppelverbindungen von constanter Zusammensetzung, welche sich beim Vermischen mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid bilden, lassen vermuthen, dass es zu dem Butylen in ähnlicher Beziehung stehe, wie die Schwefelallylverbindungen zu dem Allylwasserstoff. Seine Beschreibung mag daher hier den geeignetsten Platz finden.

Das Schwefelodmyl ist in reinem Zustande noch nicht analysirt. Man erhält es gemengt mit anderen Schwefelverbindungen und Kohlenwasserstoffen, wenn man Oelsäure oder oleinhaltige Fette, am besten Leinöl, in einem geräumigen Kolben mit Schwefel erhitzt. Durch den die Mündung des Kolbens verschliessenden Kork gehen zwei Röhren, deren eine bis in die Mitte des Kolbens reicht, und am äusseren Ende mit einem Kork verschliessbar ist, während die andere, zweimal rechtwinklig gebogen, in eine tubulirte Vorlage mündet, welche von aussen durch Eis abgekühlt wird. Diese letztere communicirt wiederum mit einem zweiten, Alkohol enthaltenden Gefäss, um darin die flüchtigeren Substanzen zu-

rückzuhalten. Der Kolben, welcher höchstens bis zu $^1/_2$ seines Inhaltes mit dem Leinöl gefüllt sein darf, wird, nachdem einige kleine Schwefelstückchen hineingebracht sind, über freiem Feuer erwärmt, welches schnell muss wieder entfernt werden können, sobald die Einwirkung zu heftig wird. Wenn das Aufschäumen beginnt, bringt man durch das oben und unten offene verticale Glasrohr ein kleines Stück Schwefel hinein, worauf man es durch einen Kork sogleich wieder verschliesst, und fährt damit fort, indem man eine gleichmässige Einwirkung zu erhalten sucht. Ein dunkel rothbraunes Oel geht in die Vorlage über und gleichzeitig entweicht ein Strom von Schwefelwasserstoff, welcher an den Alkohol in der zweiten Vorlage noch eine gewisse Menge Oel abgiebt. Die Hauptschwierigkeit bei dieser Operation besteht in der Regulirung der Wärme. Wenn dieselbe nachlässt, so wird der Inhalt des Kolbens dickflüssig und steigt dann unvermeidlich über, eine zu hohe Temperatur aber bewirkt eine zu heftige Einwirkung, so dass dadurch ebenfalls ein Ueberschäumen leicht erfolgen kann. Drei Pfund Leinöl erfordern für jene Destillation einen ganzen Tag. Wenn etwa die Hälfte davon übergegangen ist, wird der Rückstand zähe, und dann springt das Gefäss leicht.

Bei der Rectification des dunkel röthlichbraunen Destillats geht ein durchsichtiges, farbloses, leicht bewegliches Oel von starkem, widrigem Knoblauchgeruch über, zuletzt gemengt mit Margarinsäure, die aus den letzten Portionen auskrystallisirt.

Jenes zuerst überdestillirende Oel ist leichter als Wasser, darin wenig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Es beginnt bei 71° C. zu sieden, aber es gelingt nicht, durch wiederholte Rectification ein Product von constantem Siedepunkte daraus zu gewinnen, da dieser ununterbrochen steigt. Mit dem Siedepunkte variirt auch die Zusammensetzung, wie nachstehende Zusammenstellung der Analysen von drei Portionen des Destillats mit jedesmal höherer Siedetemperatur ausweist.

| | I. | II. | III. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff . . . | 75,0 . . | 78,8 . . | 79,9 |
| Wasserstoff . . . | 12,2 . . | 12,7 . . | 12,7 |

Alle diese verschiedenen Oele, aus deren Gemenge das unreine Schwefelodmyl besteht, enthalten Schwefel und erzeugen, mit rauchender Salpetersäure behandelt, Schwefelsäure. — Salpetersaures Silberoxyd bewirkt mit der alkoholischen Lösung derselben eine leichte Trübung, beim Kochen einen Niederschlag von Schwefelsilber. Ebenso verhält sich essigsaures Bleioxyd. Mit Sublimat- und Platinchloridlösung bildet es die folgenden Doppelverbindungen, deren Zusammensetzung mehrfache Deutungen zulassen, wenn anders sie wirklich Verbindungen von constanter Zusammensetzung sind.

Die Quecksilber-Verbindung, $(C_8H_8S_2 + 2\,HgCl) + (C_8H_8S_2 + Hg_2S)$, nach Anderson, scheidet sich beim Vermischen einer al-

koholischen Auflösung des unreinen Schwefelodmyls mit Quecksilberchloridlösung als weisser Niederschlag aus. Auf dem Filter mit Aether zur Entfernung des anhängenden Oels ausgewaschen und dann in kochendem Alkohol gelöst, setzt sich die Verbindung beim Erkalten desselben als weisses krystallinisches Pulver von Perlmutterglanz ab. Auch nach längerem Auswaschen mit Aether verbreitet sie immer noch einen schwachen, Ekel erregenden Geruch, der besonders beim Erwärmen hervortritt. Sie ist unlöslich in Wasser und Aether, und auch in siedendem Alkohol nur schwer löslich; in Benzol löst sie sich in ziemlicher Menge. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter Entbindung eines eigenthümlichen, widrigen Geruchs. — Mit Kalilauge übergossen färbt sie sich gelb unter Ausscheidung von Quecksilberoxyd. — Leitet man Schwefelwasserstoffgas durch Wasser, welches die Quecksilberverbindung suspendirt enthält, so fällt schwarzes Schwefelquecksilber nieder, und bei nachheriger Destillation geht ein auf Wasser schwimmendes, farbloses Oel von eigenthümlichem Geruch (ähnlich dem, welchen gewisse Umbelliferen beim Zerdrücken zeigen) über, von welchem Anderson vermuthet, dass es das reine Schwefelodmyl sei.

Die Platinverbindung, $(C_8H_8S_2 + PtCl_2) + (C_8H_8S_2 + PtS)$ (Anderson), entsteht aus den leichter flüchtigen Destillationsproducten des unreinen Schwefelodmyls beim Vermischen mit weingeistiger Platinchloridlösung und setzt sich nach einiger Zeit als schwefelgelber Niederschlag ab. Derselbe ist unlöslich in Wasser, und auch in Aether und Alkohol nur wenig löslich. Beim Erhitzen verhält sie sich der Quecksilberverbindung ähnlich.

## Amylen.

Syn. Valeren. — Zusammensetzung: $C_{10}H_{10} = (C_{10}H_9)H$. — Es ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur ein klares, farbloses Liquidum, von eigenthümlichem, wenig angenehmem, dem des Butylen ähnlichem Geruch, in Wasser unlöslich, siedet bei 35° C. (Frankland) und hat in Gasform, nach Frankland's Beobachtung, 2,386 specif. Gewicht (berechnet : 2,426).

Das Amylen entsteht aus dem Amyloxydhydrat auf ähnliche Weise, wie das homologe Vinylwasserstoffgas aus dem Aethyloxydhydrat, nämlich durch Erhitzen mit verschiedenen Substanzen, Schwefelsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Phosphorsäure und Chlorzink, welche vermöge ihrer grossen Verwandtschaft zum Wasser, dem Amyloxydhydrat zwei Atome Wasser entziehen ($C_{10}H_{11}O.HO - 2HO = C_{10}H_{10}$). Am besten eignet sich dazu eine concentrirte, am Aräometer 70° zeigende Chlorzinklösung. Letztere mischt sich in der Kälte nicht mit Amyloxydhydrat; aber beim Erwärmen bilden sie eine homogene Flüssigkeit, welche bei ohngefähr 130° C. zu sieden beginnt, indem ein ölartiges, mit Wasser nicht mischbares Liquidum übergeht. Dieses, für sich der Destillation unterworfen, fängt schon bei 60° C. an zu sieden; die Siedetemperatur

steigt aber allmälig bis auf 300° C. Man fängt die flüchtigsten Producte, welche vorzugsweise Amylen enthalten, gesondert auf, und wiederholt die fractionirte Destillation, bis man jene Verbindung rein und von constantem Siedepunkt erhält (Balard).

Eine andere bei der Darstellung des Amyls von Frankland beobachtete Bildungsweise des Amylen findet sich schon S. 294 beschrieben (man vergleiche ferner S. 121 und 129).

In seinem Verhalten gegen wasserfreie oder stark rauchende Schwefelsäure, sowie gegen Brom zeigt es mit den oben beschriebenen homologen Verbindungen grosse Aehnlichkeit. Von ersterer wird es leicht aufgelöst und durch nachherigen Zusatz von Wasser nicht wieder gefällt. —

Mit Brom vereinigt es sich, nach Cahours, direct zu Bromamylen, $C_{10}H_{10}Br_2 = (C_{10}H_9)Br.HBr$, dessen Eigenschaften nicht weiter angegeben sind. Es wird von alkoholischer Kalilauge unter Bildung von Chlorkalium und der Verbindung $(C_{10}H_9)Br$ zersetzt, ein schweres, leicht bewegliches und sehr flüchtiges Oel.

Mit dem Namen Paramylen hat Balard einen anderen Kohlenwasserstoff belegt, welcher gleiche Zusammensetzung wie das Amylen, aber ein doppelt so hohes Atomgewicht besitzt. Seine Zusammensetzung würde demnach durch die Formel $C_{20}H_{20}$ auszudrücken sein. Man erhält das Paramylen, wenn man den Theil des bei dem Erhitzen von Amyloxydhydrat und Chlorzink erhaltenen flüssigen Products, von welchem das flüchtigere Amylen abdestillirt ist, aufs Neue mit frischem Chlorzink erhitzt, und das Destillat wiederholt in die Retorte auf dieses zurückgiesst. Auf der Salzlösung schwimmt dann zuletzt eine ölige Flüssigkeit, welche sich nicht mehr damit mischt, und die bei 160° C. zu sieden beginnt, deren Siedetemperatur aber allmälig sich auf 300° C. erhöht. Der bei 160° C. siedende Theil dieses Gemisches ist das Paramylen, ein farbloses, auf Wasser schwimmendes, damit nicht mischbares Liquidum von eigenthümlichem, aromatischem Geruch, dessen Dampfdichte gleich 4,9 gefunden, also doppelt so gross, als die des Amylens ist. — Balard vermuthet, dass noch ein dritter Kohlenwasserstoff, $C_{40}H_{40}$, das Metamylen, in dem zwischen 160° und 300° C. siedenden Theile jenes Oels vorhanden sei, dessen Dampfdichte dann 9,8 betragen müsste. Es ist ihm indess nicht gelungen, diesen Körper daraus rein darzustellen.

## Caproylen.

Syn. Oleen. — Zusammensetzung: $C_{12}H_{12} = (C_{12}H_{11})H$. — Es ist ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum, von penetrantem, arsenikalischem Geruche, leichter als Wasser und kaum darin löslich; in Alkohol und Aether leicht löslich. Es siedet bei 55° C. und lässt sich leicht entflammen. Seine Dampfdichte ist von Fremy gleich 2,875 gefunden (berechnet 2,70).

Wenn man Olivenöl nach und nach, so dass keine Erhitzung eintritt, mit dem gleichen Volumen Schwefelsäurehydrat vermischt, die dicke und zähe Masse nach 24 Stunden unter Abkühlung mit dem doppelten Volumen Wasser versetzt, und die sich obenauf abscheidende ölige, syrupartige Flüssigkeit, nachdem sie mit wenig Wasser abgewaschen ist, mit viel Wasser schüttelt, so löst sich Alles auf. Aber beim raschen Aufkochen erfolgt wieder Ausscheidung von fetten Säuren, welche Fremy Hydroleinsäure und Hydromargaritinsäure genannt hat. Erstere wird durch kalten Alkohol ausgezogen und daraus durch Wasser wieder gefällt.

Wird diese Hydroleinsäure für sich der trocknen Destillation unterworfen, so entweicht Kohlensäure, und eine ölige Flüssigkeit geht in die Vorlage über, welche hauptsächlich aus einem Gemenge von Caproylen und Elaen besteht. Da beide einen sehr verschiedenen Siedepunkt haben, so lassen sie sich durch fractionirte Destillation leicht trennen. Um sie von einem schwerer flüchtigen beigemengten empyreumatischen Oele zu befreien, empfiehlt Fremy, das rohe, ölige Destillationsproduct für sich zu destilliren, bis die Siedetemperatur 130° C. erreicht hat, das Uebergegangene mit verdünnter Kalilauge zu schütteln, um etwas beigemengte flüchtige fette Säure zu entfernen, dann das Aufgelöste einige Tage über Chlorcalcium zu trocknen, und nun der fractionirten Destillation zu unterwerfen, wobei das flüchtigere Caproylen zuerst übergeht, das Elaen zuletzt bei 110° C. abdestillirt. — Wahrscheinlich erzeugen sich diese beiden Kohlenwasserstoffe, wie auch Fremy vermuthet, bei der trocknen Destillation der meisten Fette.

Ueber das chemische Verhalten des Caproylens ist nichts weiter bekannt, als dass es sich mit Chlor und einer flüssigen Verbindung vereinigt.

Asafötidaöl. Das unter diesem Namen bekannte schwefelhaltige Oel zeigt in seiner Zusammensetzung ohngefähr dieselbe Beziehung zu dem Caproylen, in welcher das Schwefelallyl zu dem Propylen steht. Nach den von Hlasiwetz angestellten Versuchen lässt sich jenes Oel als die Schwefelverbindung desselben Radicals, $C_{12}H_{11}$, betrachten, welches wir in dem Caproylen annehmen. Es möge daher hier eine Beschreibung des Asafötidaöls Platz finden, so weit unsere noch sehr mangelhafte Kenntniss desselben reicht.

Das durch Destillation des Stinkasandes mit Wasser aus Glasgefässen (Metallgefässe entziehen dem Oel Schwefel) gewonnene Asafötidaöl ist ein wechselndes Gemenge von einer höheren und niederen Schweflungsstufe des Radicals $C_{12}H_{11}$. Ein gleich nach der Destillation analysirtes Product fand Hlasiwetz nach der Formel: $5(C_{12}H_{11}S_2) + 2(C_{12}H_{11}S)$ zusammengesetzt, ein anderes im Glaskolben destillirtes, ohne Kochen der Flüssigkeit bei 120° — 130° C. abgedunstetes Oel entsprach der Formel: $C_{12}H_{11}S_2 + 2C_{12}H_{11}S$. Es ist ein hellgelbes dünnflüssiges Liquidum von penetrantem Geruch, schmeckt anfangs milde,

hintennach kratzend, ist durch starke Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen, und röthet die Haut nicht, wie andere schwefelhaltige Oele. Es siedet ohngefähr zwischen 135⁰ und 140⁰ C., doch lässt sich die Siedetemperatur nicht genau bestimmen, da es beim Erhitzen und schon in der Kälte Schwefelwasserstoff ausgiebt.

Frisch bereitet ist das Oel neutral. Der Luft ausgesetzt nimmt es aber Sauerstoff daraus auf und reagirt dann sauer.

Ammoniak erzeugt damit Schwefelammonium. — Kalium bewirkt eine heftige Gasentwickelung unter Bildung von Schwefelkalium. — Silberoxyd im Ueberschuss damit geschüttelt, wird zum Theil in Schwefelsilber verwandelt. Bei 100⁰ C. fängt das Gemisch unter Bildung von Wasser an zu kochen, und bei nachheriger Destillation mit Wasser geht nichts als unverändertes Asafötidaöl über. Aehnlich verhält es sich gegen frisch gefälltes Bleioxydhydrat. Das hernach abdestillirte schwefelhaltige Oel, welches aromatisch, lavendel- oder rosmarinartig riecht, fand Hlasiwetz nach der Formel: $C_{48}H_{44}S_9$ (?) zusammengesetzt. Dasselbe Oel erzeugt sich, wenn man das rohe Asafötidaöl auf bis 200⁰ C. erhitzten Natronkalk fallen lässt. Gleichzeitig wird Schwefelwasserstoff frei, und der braune Rückstand enthält Propionsäure und Valeriansäure. — Concentrirte Salpetersäure oxydirt es unter starker Wärmeentbindung zu Propionsäure, Essigsäure und Oxalsäure.

Wird die alkoholische Lösung des Asafötidaöls mit Platinchloridlösung vermischt, so entstehen Niederschläge, deren Zusammensetzung je nach der Concentration der Flüssigkeit, nach der Dauer der Einwirkung und nach der Temperatur variiren. — Auch mit Quecksilberchlorid giebt es in kalter alkoholischer Lösung einen reichlichen, weissen, flockigen Niederschlag, der sich später durch Schwefelquecksilber leicht grau färbt, weshalb man ihn gleich abfiltriren muss. Beim Vermischen der heissen Lösungen entsteht ein widriger Knoblauchgeruch, und Salzsäure wird frei. Kochender Alkohol nimmt aus dem Niederschlag eine geringe Menge eines beim Erkalten mit Seideglanz sich ausscheidenden Salzes auf, welches, nach Hlasiwetz, folgende Zusammensetzung haben soll: $(C_{12}H_{10}S_2 + 5\,HgS) + (C_{12}H_{10}Cl_2 + HgCl)$. Die in Alkohol unlösliche Verbindung, ein graulich weisses Pulver, soll eine noch unwahrscheinlichere Zusammensetzung haben. Diese Quecksilberverbindungen, mit Schwefelcyankalium zusammengerieben, entbinden sofort einen starken Senfölgeruch, und beim Destilliren geht ein Oel über, welches alle Eigenschaften des Senföls besitzt. Hiernach erscheint das Asafötidaöl zu den Allylverbindungen in naher Beziehung zu stehen, möglich, dass es ein Schwefelallyl enthaltendes Gemenge verschiedener anderer Schwefelverbindungen ist.

## Caprylen.

Zusammensetzung: $C_{16}H_{16} = (C_{16}H_{15})H$. — Es ist ein leicht bewegliches, auf Wasser schwimmendes Liquidum, von 0,708 specif.

Gewichte, welches bei ohngefähr 106°C. (Cahours), bei 125°C. (Bouis) siedet, und mit leuchtender Flamme brennt. Seine Dampfdichte ist übereinstimmend von Cahours und Bouis gleich 3,9 gefunden (berechnet 3,86).

Das Caprylen bildet sich neben anderen isomeren Kohlenwasserstoffen beim Erhitzen von Capryloxydhydrat mit geschmolzenem Chlorzink (s. S. 331), sowie durch Erwärmen jenes Alkohols mit Schwefelsäurehydrat (Bouis). Es entsteht ferner, gemengt mit anderen schwerer flüchtigen Kohlenwasserstoffen, durch Glühen einer innigen Mischung von Pelargonsäure oder auch Oenanthylsäure, Palmitinsäure u. a. mit dem vierfachen Gewicht fein gepulverten Natron-Kalks (Cahours).

Durch Behandlung mit Brom verwandelt sich das Caprylen in eine schwere ölartige Flüssigkeit von der Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}Br_2 = C_{16}H_{15}Br . HCl$, Bromcaprylen.

## Elaen.

Zusammensetzung: $C_{18}H_{18} = (C_{18}H_{17})H$. — Die Darstellung dieser Verbindung ist bereits S. 391 beim Caproylen, mit dem es gemengt bei der Destillation von Hydroleinsäure entsteht, beschrieben. Nachdem das leichter flüchtige Caproylen durch anhaltendes Erhitzen der Mischung auf 100°C. entfernt, und das zurückbleibende Elaen wiederholt der fractionirten Destillation unterworfen ist, hat man es zur Reinigung von etwas beigemengtem empyreumatischen Oele über Kalihydrat zu destilliren.

Es ist eine farblose, ölartige, auf Wasser schwimmende, darin unlösliche, aber in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von penetrantem, dem des Caproylens etwas ähnlichem Geruche; siedet, nach Fremy, bei 110° C. (diese Siedetemperatur erscheint zu niedrig, da die des Caprylens 106°C. oder, nach Bouis, gar 125°C. sein soll). Seine Dampfdichte ist gleich 4,071 gefunden (berechnet 4,156). — Concentrirte Schwefelsäure ist ohne Einwirkung darauf. — Mit Chlor verbindet es sich in der Kälte zu einer schweren, farblosen Flüssigkeit von angenehmem, anisartigem Geruche, von der Zusammensetzung: $C_{18}H_{17}Cl . HCl$, welche mit grüner, leuchtender Flamme brennt.

## Ceten.

Zusammensetzung: $C_{32}H_{32} = (C_{32}H_{31})H$. — Es ist ein farb- und geruchloses, ölartiges Liquidum, welches auf Papier einen nicht verschwindenden Fettfleck hervorbringt, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, siedet bei 275° C., brennt mit weisser, stark leuchtender Flamme. Seine Dampfdichte ist gleich 8,007 (Dumas) gefunden (berechnet 7,74).

Man erhält das Ceten, nach Dumas und Péligot, durch Destillation einer Mischung von Cetyloxydhydrat (Aethal) mit wasserfreier Phosphorsäure, welche demselben 2 At. Wasser entzieht. Da das De-

stillat leicht kleine Beimengungen von unverändertem Aethal enthält, so ist es rathsam, dasselbe noch einmal mit neuer Phosphorsäure zu destilliren.

## Ceroten.

Zusammensetzung: $C_{54}H_{54} = (C_{54}H_{53})H$. — Es ist ein fester krystallinischer Körper, dem Paraffin sehr ähnlich, in Aether und in Benzol löslich, schmilzt bei 58° C. Es lässt sich zwar destilliren, erleidet jedoch durch wiederholte Destillation eine Veränderung, indem es sich in ein Gemenge isomerer flüssiger Kohlenwasserstoffe verwandelt, deren Siedetemperaturen zwischen 75° C. und 260° C. liegen.

Das Ceroten bildet sich, nach Brodie, durch blosse Destillation des chinesischen Wachses, der Hauptsache nach cerotinsaures Cerotyloxyd: $C_{54}H_{55}O \,.\, C_{54}H_{53}O_3$. Zuerst geht Cerotinsäure über, und hernach Ceroten: $C_{54}H_{55}O \,.\, C_{54}H_{53}O_3 = HO \,.\, C_{54}H_{53}O_3 + C_{54}H_{54}$. Aus diesem Gemisch lässt sich die Cerotinsäure durch Kochen mit Kalilauge ausziehen. Das ungelöst bleibende Ceroten wird dann wiederholt mit Wasser ausgekocht, darauf durch Pressen zwischen Fliesspapier von anhängenden Oelen befreit und aus einem Gemenge von Benzol und Aether, zuletzt aus blossem Aether umkrystallisirt.

Durch Einwirkung von Chlorgas, namentlich von feuchtem, auf im Wasserbade flüssig erhaltenes Ceroten bildet sich Salzsäure. Es verliert dabei sein wachsartiges Aussehen, und wird in dem Maasse härter, als es mehr Chlor aufnimmt. Nach mehreren Wochen hat es sich in ein gelbes Harz verwandelt. In verschiedenen Stadien dieser Zersetzung analysirte Producte ergaben folgende Zusammensetzungen: $C_{54}\left\{\begin{matrix}H_{35}\\Cl_{19}\end{matrix}\right\}$; $C_{54}\left\{\begin{matrix}H_{33}\\Cl_{21}\end{matrix}\right\}$; $C_{54}\left\{\begin{matrix}H_{32}\\Cl_{22}\end{matrix}\right\}$.

## Melen.

Zusammensetzung: $C_{60}H_{60} = (C_{60}H_{59})H$. — Dieser Kohlenwasserstoff ist ebenfalls fest und krystallinisch; in Wasser unlöslich, aber leicht löslich in Aether und kochendem Alkohol. Sein Schmelzpunkt liegt bei 62° C.

Das Melen entsteht durch trockne Destillation des Bienenwachses, oder des daraus rein dargestellten Myricins (palmitinsaures Melyloxyd (Brodie), wobei es zugleich mit Palmitinsäurehydrat übergeht: $C_{60}H_{61}O \,.\, C_{34}H_{33}O_3 = HO \,.\, C_{34}H_{33}O_3 + C_{60}H_{60}$. Das Destillat wird mit Wasser ausgekocht, dann mit Kalilauge verseift, um die Palmitinsäure zu lösen, darauf der nach dem Erkalten obenauf schwimmende feste Kohlenwasserstoff abgenommen, zwischen Fliesspapier gepresst und geschmolzen. Das aus reinem palmitinsauren Melyloxyd so dargestellte Melen schmilzt bei 56° C., das aus unreinem erhaltene schon bei 50° C. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether steigt der Schmelzpunkt auf

60° C.; das Product ist aber auch dann noch nicht ganz rein; es enthält noch eine kleine Menge einer sauerstoffhaltigen Substanz, welche sich durch Rectificiren über Kalihydrat zerstören lässt. Das nun erhaltene Destillat, durch Pressen zwischen Papier noch einmal von beigemengtem Oel getrennt, und aus Aether umkrystallisirt, schmilzt bei 62° C. und ist reines Melen.

Salpetersäure von 1,25 wirkt weder in der Kälte, noch beim Kochen darauf ein. Auch concentrirte Schwefelsäure lässt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; beim gelinden Erwärmen färbt es sich anfangs braun und zuletzt erfolgt Verkohlung, unter Bildung von schwefliger Säure, wobei ein kleiner Theil unverändert sublimirt.

Das Melen hat grosse Aehnlichkeit mit dem Paraffin von Reichenbach und ist auch früher mit demselben für identisch gehalten. Beide Verbindungen haben jedoch einen so verschiedenen Schmelzpunkt (das Paraffin schmilzt bei 43,5° C.), dass sie als wirklich verschiedene Substanzen angesehen werden müssen.

## Phenyl.

Das Phenyl, $C_{12}H_5$, bildet das Anfangsglied einer neuen Reihe homologer organischer Radicale, welche sich von den obigen auf den ersten Blick schon dadurch unterscheiden, dass darin die Zahl der Kohlenstoffatome die der Wasserstoffatome bedeutend überwiegt. Diese Classe von Radicalen, von denen übrigens noch keins isolirt ist, schliesst sich, was den chemischen Charakter ihrer Verbindungen betrifft, insofern an die Homologe des Wasserstoffs, Methyl, Aethyl u. s. w. an, als sie, wie diese, Alkohole bilden. Jedoch unterscheiden sich diese Alkohole, z. B. das Phenyloxydhydrat, dadurch wieder von den Alkoholen der Methylreihe, dass sie viel leichter den Austausch des Hydratwassers gegen andere stärkere Basen gestatten, als die letzteren, wodurch dann Salze entstehen, in denen das organische Oxyd die Säure ist. In demselben Maasse lassen sich die Alkohole der Phenylreihe schwieriger ätherificiren, d. h. in solche salzartige Verbindungen überführen, welche das organische Oxyd als Basis enthalten. — Das Phenyloxydhydrat unterscheidet sich ferner noch dadurch von den gewöhnlichen Alkoholen, dass es, wenn man aus den angestellten Versuchen diesen Schluss ziehen darf, sich nicht in eine Säure verwandeln lässt, die zu ihm in der nämlichen Beziehung stände, wie die Essigsäure zum Aethyloxydhydrat oder die Valeriansäure zum Amyloxydhydrat.

Der Name Phenyl ist abgeleitet von dem griechischen φαίνειν (leuchten), wahrscheinlich deshalb, weil das Phenyloxydhydrat und andere Phenylverbindungen in den flüssigen Nebenproducten der Leuchtgasfabrikation vorkommen.

## Phenyloxydhydrat.

Syn. Phenylsäure, phenylige Säure, Phenol, Phenolsäure, Phensäure, Carbolsäure, Spirol, Salycon.

Zusammensetzung: $HO . C_{12} H_5 O$. — Es wurde zuerst von Runge 1834 als schwache Säure erkannt und unter dem Namen Carbolsäure beschrieben, aber erst von Laurent 1840 ganz rein dargestellt und genauer untersucht.

Das reine Phenyloxydhydrat ist bei mittlerer Temperatur ein fester farbloser Körper, und krystallisirt leicht in langen Prismen des zwei und zweigliedrigen Systems. Diese Krystalle schmelzen schon bei 34° C. zu einer klaren Flüssigkeit, die erst bei + 15° C. wieder erstarrt. Ohne im Wasser sehr löslich zu sein, zieht doch das feste Phenyloxydhydrat sehr begierig Wasserdämpfe aus der Luft an und zerfliesst damit. Die geringste Menge Feuchtigkeit (auch Alkohol und Aetherdampf) bewirkt, dass das damit liquid gewordene Phenyloxydhydrat noch bei 0° C. flüssig bleibt. Daher kommt es, dass die reine krystallisirte Substanz in einem Gefässe, welches häufig geöffnet wird, schmilzt, und dann zuletzt nicht wieder erstarrt. Das geschmolzene Phenyloxydhydrat ist ein klares, farbloses, stark lichtbrechendes Liquidum von eigenthümlichem, dem Bibergeil ähnlichem Kreosotgeruche, und brennend ätzendem Geschmacke, in Wasser wenig löslich (es soll das 20fache Wasser von + 20° C. zur Auflösung bedürfen) mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar und auch in Essigsäure ziemlich löslich. Sein specif. Gewicht beträgt bei 18° C. 1,065; seine Dampfdichte ist noch nicht ermittelt. Es siedet bei 188° C. und lässt sich unverändert destilliren, röthet nicht Lackmus, erzeugt auf Papier einen an der Luft wieder verschwindenden Fettfleck. Nachdem man es bis auf eine gewisse Temperatur erhitzt hat, lässt es sich entzünden und brennt dann mit russender Flamme. Es ist für Pflanzen und Thiere ein starkes Gift; in verdünnte wässerige Lösung eingetauchte Pflanzen verwelken schnell, und wenige Tropfen genügen, um einen Hund zu tödten (Wöhler und Frerichs).

Das Phenyloxydhydrat findet sich in reichlicher Menge in dem bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen als Nebenproduct sich bildenden Theeröl, aus dem es sich auch am leichtesten in grösserer Quantität darstellen lässt. Man erhält es ferner vollkommen rein aus der Salicylsäure, wenn man die Dämpfe derselben durch eine schwach glühende Röhre treibt, oder durch Destillation derselben mit Aetzkalk, wobei dieselbe geradeauf in Kohlensäure und Phenyloxydhydrat zerfällt: $HO . C_{14} H_5 O_5 = (HO . C_{12} H_5 O) + 2\, CO_2$. — Es bildet sich ausserdem noch bei einer Menge von anderen Processen, durch trockne Destillation des Benzoënharzes, des gelben Harzes von Botanybay, der Chinasäure, Moringerbsäure, durch Erhitzen einer Mischung von 2 Thln. Salicin und 1 Thl. Aetzkalk, aus Pelosin durch Destillation mit Chromsäure; neben anderen Producten auch, wenn man Essigsäure- oder Alkoholdämpfe

durch eine glühende Röhre treibt. In theoretischer Hinsicht interessant und bemerkenswerth ist die von Hunt und von Hofmann beobachtete Bildung des Phenyloxydhydrats aus Anilin (Phenylamin) durch salpetrige Säure, welche erfolgt, wenn man eine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Anilin mit salpetrigsaurem Kali versetzt: $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_3\end{matrix}\right\} N . Cl + KO . NO_3 = HO . C_{12}H_5O + KCl + 2HO + 2N.$

Auch in dem Thierkörper hat man das Phenyloxydhydrat beobachtet, in kleiner Menge im Harn der Menschen, Kühe und Pferde, und wahrscheinlich verdankt ihm das Castoreum seinen Geruch.

Das Phenyloxydhydrat hat in manchen seiner Eigenschaften, namentlich auch hinsichtlich seiner antiseptischen Wirkungen grosse Aehnlichkeit mit dem von Reichenbach aus dem Buchenholztheer abgeschiedenen Kreosot und ist deshalb von vielen Chemikern damit für identisch gehalten. v. Gorup Besanez hat indess neuerdings durch eine Reihe von Beobachtungen ausser Zweifel gestellt, dass beide ganz verschiedene Verbindungen sind. — Es verdient bemerkt zu werden, dass das, was unter dem Namen Kreosot in den Handel kommt, nur selten wirkliches (aus Buchenholztheer gewonnenes) Kreosot ist, sondern meist aus Phenyloxydhydrat besteht.

Die ausgedehnte Anwendung, welche das Phenyloxydhydrat zur Conservirung vegetabilischer und animalischer Stoffe, sowie auch zur Bereitung der als Farbestoffe dienenden pikrinsauren Salze findet, hat eine fabrikmässige Darstellung desselben hervorgerufen. Die Darstellung kann, nach Laurent, auf folgende Weise geschehen. Der Theil des rohen Steinkohlentheeröls, welcher bei der Destillation zwischen 150° und 200° C. übergeht, wird gesondert aufgefangen und mit einer gesättigten Lösung von Kalihydrat und ausserdem noch mit gepulvertem festen Kalihydrat versetzt, womit das Phenyloxydhydrat zu einer weissen, teigartigen, krystallinischen Masse gesteht. Diese Verbindung von Phenyloxyd mit Kali bleibt auf nachherigen Zusatz von Wasser gelöst, während die übrigen Beimengungen desselben sich ölartig abscheiden. Nachdem man dieses Oel von der wässerigen Salzlösung getrennt hat, wird letztere mit Salzsäure versetzt, die nun das Phenyloxyd aus der Verbindung mit Kali als ölartiges Phenyloxydhydrat abscheidet. Dasselbe wird abgenommen, mit Wasser gewaschen, dann über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Setzt man dieses Product einer Temperatur von — 10° C. aus, so krystallisirt reines Phenyloxydhydrat aus, von dem man das flüssig Gebliebene durch Umkehren der Flasche in trockner Luft ablaufen lässt*).

Das Phenyloxydhydrat löst Jod mit rothbrauner Farbe, ohne je-

---

*) Vollkommen reines krystallisirtes Phenyloxydhydrat erhält man zu mässigem Preise aus der chemischen Fabrik der Herrn Oehler in Offenbach bei Frankfurt a. M.

doch dadurch zersetzt zu werden. Auch Schwefel löst sich darin; wird es damit gekocht, so entweicht Schwefelwasserstoff, und beim nachherigen Erkalten erhält man eine feste weisse Krystallmasse. Es ist ferner ein Lösungsmittel für Colophonium, Copal und mehrere andere Harze. — Eiweiss wird selbst in sehr verdünnter Lösung von Phenyloxydhydrat coagulirt. Ein Ueberschuss von Eiweiss löst das Coagulum wieder auf. Auch Leimlösung wird davon in weissen Flocken gefällt, trockner Leim quillt darin zu einer weissen, zähen, klebrigen Masse auf, die an der Luft austrocknet, beim Erwärmen zu einer fadenziehenden Substanz schmilzt, und in Wasser unlöslich ist.

Um das Phenyloxydhydrat in kleinen Mengen zu entdecken, ist als charakteristische Reaction vorgeschlagen, einen Fichtenspan in die wässerige Lösung desselben zu tauchen und hernach mit verdünnter Salzsäure zu befeuchten. Der Span färbt sich dann nach dem Trocknen in etwa einer halben Stunde schön blau, und diese Farbe wird durch Chlor nicht zerstört. Nach Wagner soll indess manches Fichtenholz schon durch blosses Eintauchen in die Salzsäure allein nach dem Trocknen die blaue Farbe annehmen. Man muss daher solches Holz anwenden, welches nach vorausgegangener sorgfältig angestellter Beobachtung jene Farbenveränderung durch die Salzsäure allein nicht erleidet. Ein anderes Erkennungsmittel für die Gegenwart kleiner Mengen von Phenyloxydhydrat ist die violett-blaue Färbung, welche dasselbe durch Zusatz einer Eisenchloridlösung annimmt. Uebrigens bleibt in den meisten Fällen der intensive Geruch des Phenyloxydhydrats die einfachste Reaction auf diesen Körper.

Verwandlungen des Phenyloxydhydrats. Die meisten Oxydationsmittel wirken energisch darauf ein, doch sind die dabei entstehenden Producte im Allgemeinen noch wenig untersucht. In den meisten Fällen bilden sich harzartige Substanzen, aus denen es zum Theil nicht gelungen ist, bestimmte chemische Verbindungen abzuscheiden. Eine sorgfältige Untersuchung der verschiedenen Oxydationsproducte dürfte vielleicht zur Auffindung der noch unbekannten Säure $HO.C_{12}H_3O_3$ führen, die zum Phenyloxydhydrat in derselben Beziehung stehen würde, wie die Essigsäure zum gewöhnlichen Alkohol.

Quecksilberoxyd und Silberoxyd werden von Phenyloxydhydrat zu Metall reducirt. — Bleisuperoxyd oxydirt es unter Wärmeentwickelung und färbt es dabei dunkler. Lässt man es tropfenweise auf Bleisuperoxyd fallen, so erfolgt ein schwaches Zischen. Beim nachherigen Erwärmen der Masse mit Wasser erhält man eine gelbbraune, Bleioxyd enthaltende Substanz. — In Essigsäure gelöstes Phenyloxydhydrat wird auf Zusatz von Bleisuperoxyd mit Heftigkeit zersetzt.

Durch Chromsäure wird es augenblicklich lebhaft oxydirt und färbt sich damit schwarz.

Concentrirte Salpetersäure, tropfenweise zu Phenyloxydhydrat gesetzt, bewirkt ein heftiges Zischen, und unter Entwickelung von sal-

petrigsauren Dämpfen entstehen neben einem braunen Harze von unbekannter Natur und Oxalsäure, zwei Untersalpetersäure enthaltende Oxydationsproducte desselben, die Dinitro- und Trinitrophenylsäure (Pikrinsäure, s. unten).

Chlorsaures Kali und Salzsäure üben auch eine sehr lebhafte Einwirkung darauf aus; wenn man Phenyloxydhydrat mit starker Salzsäure übergiesst und unter gelindem Erwärmen gepulvertes chlorsaures Kali nach und nach einträgt, so verdickt sich jenes unter reichlicher Entbindung von Chlor und einer äusserst widrig riechenden, flüchtigen Substanz, zuerst zu einer rothbraunen halbkrystallinischen Masse, welche Trichlorphenylsäure enthält, und zuletzt verwandelt es sich in eine hellgelbe feste Verbindung, das Chloranil, $C_{12}Cl_4O_4$.

Chlorgas in Phenyloxydhydrat geleitet, erzeugt eine reichliche Menge Salzsäuredämpfe und je nach der Dauer der Einwirkung verschiedene chlorhaltige Substitutionsproducte, Dichlorphenylsäure, Trichlorphenylsäure und Perchlorphenylsäure (s. unten). — Aehnlich verhält es sich gegen Brom, doch ist auf diesem Wege von den bromhaltigen Substitutionsproducten nur die Tribromphenylsäure dargestellt worden.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenyloxydhydrat schon in der Kälte unter gelinder Wärmeentwickelung leicht auf, und lässt es grösstentheils und unverändert wieder fallen, wenn man die Mischung sogleich mit Wasser versetzt. Aber nach längerem, etwa 24stündigem Stehen jener Auflösung lässt sie sich gleichförmig mit Wasser mischen, und die Lösung enthält dann die Phenyloxydschwefelsäure, $HO.SO_3 + C_{12}H_5O.SO_3$.

Wird Phenyloxydhydrat mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure erhitzt, so erfolgt eine tiefer eingreifende Zersetzung. Unter Entbindung von schwefliger Säure färbt sich die Masse braun. — Geschmolzene Phosphorsäure wirkt nicht darauf ein. Das Phenyloxydhydrat lässt sich unverändert davon abdestilliren. Wie es sich gegen wasserfreie Phosphorsäure verhält, ist nicht bekannt. Möglicher Weise erzeugt diese daraus durch Wasserentziehung den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_4$.

Phosphorperchlorid wirkt auf das Phenyloxydhydrat eben so wie auf die anderen Alkohole ein, indem es damit Phenylchlorür und zugleich auch phosphorsaures Phenyloxyd bildet.

Kalium und Natrium zersetzen es in der Kälte nur langsam; beim Erwärmen tritt eine lebhafte Wasserstoffgasentwickelung ein, und es bildet sich im Wasser lösliches Phenyloxyd-Kali. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man Phenyloxydhydrat mit Kalihydrat erwärmt (s. unten phenylsaures Kali). Wässeriges Ammoniak löst das Phenyloxydhydrat nicht auf, aber trocknes Ammoniakgas wird davon unter Wärmeentwickelung absorbirt, unter Bildung von phenylsaurem Ammoniumoxyd. Wird dieses Product in einem Strom von trockner Kohlensäure anhaltend erhitzt, oder erwärmt man mit festem kohlensauren Ammoniak

versetztes Phenyloxydhydrat längere Zeit, so nimmt die Flüssigkeit eine intensiv indigblaue Farbe an.

Leitet man den Dampf von Phenyloxydhydrat durch eine glühende Röhre, so erfolgt nur eine sehr partielle Zersetzung unter Bildung von Naphtalin.

## Phenyloxyd.

Das Phenyloxyd ist mit Sicherheit noch nicht bekannt. Wie es scheint, bildet es sich durch Behandlung von phenylsaurem Natron mit Phenylchlorid. Ueber seinen chemischen Charakter geben indess die verschiedenen Verbindungen desselben Aufschluss, welche sich direct aus dem Phenyloxydhydrat darstellen lassen. In diesen salzartigen Verbindungen sehen wir dasselbe nämlich bald als Base, bald als Säure fungiren, und man pflegt es deshalb, je nachdem es Basis oder Säure ist, bald Phenyloxyd, bald Phenylsäure zu nennen. In beiden Fällen sind seine Affinitäten gering. Diese nehmen zu, und zwar tritt der elektronegative Charakter desselben stärker hervor, wenn das substitutionsfähige Phenylradical ein oder mehrere Wasserstoffatome gegen Chlor, Brom oder Untersalpetersäure ausgetauscht hat. Die Dichlor- und die Trinitrophenylsäure treiben die Phenylsäure mit Leichtigkeit aus ihren Salzen aus und sind selbst nicht mehr fähig, sich sowie die Phenylsäure (Phenyloxydhydrat) mit stärkeren Säuren zu salzartigen Verbindungen zu vereinigen.

## Phenyloxydschwefelsäure.

Das schwefelsaure Phenyloxyd ist noch nicht dargestellt. Wir kennen bis jetzt nur die der Aethyloxydschwefelsäure correspondirende Doppelverbindung desselben mit anderen schwefelsauren Salzen, die Phenyloxydschwefelsäure.

Zusammensetzung: $HO.SO_3 + C_{12}H_5O.SO_3$. — Diese Säure entsteht, nach Laurent, durch directe Vereinigung von Phenyloxydhydrat mit concentrirter Schwefelsäure. Beide vermischen sich unter gelinder Wärmeentwickelung zu einem sauren homogenen Liquidum, welches, wenn man es 24 Stunden sich selbst überlässt, nachher durch Wasser nicht mehr getrübt wird. Durch Neutralisation der mit Wasser stark verdünnten Säure, nun ein Gemenge von Phenyloxydschwefelsäure und freier Schwefelsäure, mit kohlensaurem Baryt erhält man das Barytsalz der Phenyloxydschwefelsäure in Lösung, welches beim Verdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit als krystallinische Masse hinterbleibt. Zur weiteren Reinigung löst man dasselbe in kochendem Alkohol. Diese Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei, welcher auf ein Filter gebracht und mit kaltem Alkohol ausgewaschen wird. Das Salz wird darauf wieder in Wasser gelöst, der Baryt durch verdünnte Schwefelsäure als schwefelsaurer Baryt genau ausgefällt und die abfiltrirte saure Flüssigkeit im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Die

Phenyloxydschwefelsäure bleibt dann zuletzt als farbloser saurer Syrup zurück. Sie ist im freien Zustande noch wenig untersucht. Durch Kochen mit Salpetersäure soll sie sich in freie Schwefelsäure und Trinitrophenylsäure verwandeln. Wie es scheint, bildet sie mit den Metalloxyden, ähnlich wie die Aetherschwefelsäure, im Wasser lösliche Salze. Bis jetzt sind nur das Ammoniak- und Barytsalz derselben bekannt.

Das phenyloxydschwefelsaure Ammoniumoxyd: $H_4NO.SO_3 + C_{12}H_5O.SO_3 + HO$, durch Neutralisation der freien Säure mit Ammoniak oder aus dem Barytsalze durch doppelte Zersetzung mit schwefelsaurem Ammoniak dargestellt, krystallisirt beim Verdampfen der Lösung in kleinen Schüppchen. Salpetersäure erzeugt daraus beim Kochen Schwefelsäure und Trinitrophenylsäure.

Der phenyloxydschwefelsaure Baryt, $BaO.SO_3 + C_{12}H_5O SO_3 + 3HO$, dessen Darstellung bereits vorhin beschrieben ist, bildet warzenförmig gruppirte Krystalle mit 3 At. Krystallwasser, welches beim Erhitzen auf 100°C. fortgeht.

## Phosphorsaures Phenyloxyd.

Zusammensetzung: $3C_{12}H_5O.PO_5$. — Diese Aetherart bildet sich, nach Scrugham, neben Phenylchlorür durch Einwirkung von fünffach Chlorphosphor auf reines Phenyloxydhydrat. Trägt man den Chlorphosphor in kleinen Portionen in Phenyloxydhydrat ein, so erfolgt eine lebhafte Wärmeentwickelung und Bildung von salzsauren Dämpfen. Wenn hernach bei erneuertem Zusatz keine Reaction mehr wahrnehmbar ist, so muss man dieselbe durch Wärme unterstützen, bis ohngefähr 4 Thle. Phenyloxydhydrat mit 3 Thln. fünffach Chlorphosphor vermischt sind. Wenn man nun das ölartige Product destillirt, so geht zuerst Phenylchlorür über, und später bei einer Temperatur, die höher liegt, als ein Quecksilberthermometer anzeigt, destillirt das phosphorsaure Phenyloxyd als ein schweres Oel ab, welches, gesondert aufgefangen, in der Kälte erstarrt, und zwar in sehr schönen gelblichen, das Licht stark brechenden Krystallen anschiesst. Durch kalte wässerige Kalilauge wird es nicht verändert, aber beim Erhitzen löst es sich darin unter Zersetzung auf. — Mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali erhitzt, verwandelt es sich in essigsaures Phenyloxyd, ein in Wasser unlösliches, bei 190° C. siedendes ätherisches Oel. — Wird das phosphorsaure Phenyloxyd mit concentrirter Salpetersäure gekocht, so entweicht salpetrige Säure, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann ein schweres gelbes Oel aus, welches später erstarrt, wahrscheinlich Nitrophenyloxydphosphorsäure. Dasselbe ist in Kali löslich und bildet damit ein schön krystallisirendes Salz.

Ausser den bereits erwähnten Sauerstoffsalzen des Phenyloxyds sind noch das benzoësaure und cuminsaure Phenyloxyd dargestellt, welche später bei den betreffenden Säuren beschrieben werden.

## Phenylsaure Salze.

Phenylsaures Kali, wahrscheinlich $KO.C_{12}H_5O$, krystallisirt aus der warmen concentrirten Lösung in feinen weissen Nadeln, welche in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich sind. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Es entsteht durch Auflösen von gepulvertem Kalihydrat in Phenyloxydhydrat, oder wenn man Kalium damit gelinde erwärmt, welches letztere sich unter Wasserstoffgasentwickelung darin löst. Kohlensaures Kali wird nicht von Phenylsäure zersetzt. Ueberhaupt ist die Verwandtschaft derselben zum Kali gering, so dass nicht bloss das trockne Salz beim Erhitzen, sondern auch seine Lösung beim Kochen Phenyloxydhydrat in Menge ausgiebt.

Das Natronsalz entsteht auf gleiche Weise, wie das vorige, doch scheint es nicht zu krystallisiren.

Phenylsaures Ammoniumoxyd: wahrscheinlich $H_4NO.C_{12}H_5O$. Phenylsäure wird von wässerigem Ammoniak nicht gelöst, noch überhaupt davon verändert. Aber sie absorbirt trocknes Ammoniakgas unter Freiwerden von Wärme und verwandelt sich damit in ein weisses, sublimirbares Salz, phenylsaures Ammoniumoxyd, welches sich in Wasser und Alkohol löst. Durch längeres Erhitzen der alkoholischen Lösung in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 300° C. verwandelt es sich partiell in Phenylamin, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N$, und Wasser.

Phenylsaurer Baryt, $BaO.C_{12}H_5O + 2HO$, scheidet sich in krystallinischen Krusten ab, wenn man die Lösung, welche durch Kochen von Barytwasser mit etwas überschüssigem Phenyloxydhydrat entsteht, im Vacuum verdampft. Bei der trocknen Destillation verliert das Salz zuerst Wasser und nachher geht ein Oel von anfangs süsslichem, hernach brennendem Geschmack über, welches grösstentheils aus Phenyloxydhydrat besteht.

Phenylsaurer Kalk. Durch Kochen von Kalkmilch mit überschüssigem Phenyloxydhydrat und Eindampfen der wässerigen Lösung im Vacuum erhält man wahrscheinlich das neutrale Kalksalz: $CaO.C_{12}H_5O$, welches im Wasser sehr leicht löslich ist. Dasselbe wird schon durch die Kohlensäure der Luft unter Ausscheidung von kohlensaurem Kalk zersetzt.

Ein ebenfalls in Wasser lösliches, basisches Salz, $2(CaO.C_{12}H_5O) + CaO.HO$ (?), entsteht auf gleiche Weise durch Behandlung des Phenyloxydhydrats mit überschüssiger Kalkmilch. Wird die Lösung desselben mit Wasser gekocht, so geht Phenyloxydhydrat fort und zugleich scheidet sich ein noch basischeres Salz ab. Dieselbe Zersetzung bewirkt Alkohol, wenn man die concentrirte wässerige Lösung desselben damit versetzt.

Phenylsaures Bleioxyd. Durch Kochen von Phenylsäure mit Bleioxyd und Wasser erhält man eine syrupartige Flüssigkeit, welche

auf Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol zu einer weissen, festen Masse erstarrt, und vielleicht das neutrale Salz ist. — Ein basisches Salz, $2(PbO . C_{12}H_5O) + PbO . HO$, entsteht durch Fällung einer wässerigen Lösung von Phenyloxydhydrat mit basisch essigsaurem Bleioxyd; es bildet einen weissen käsigen Niederschlag, welcher getrocknet sich bei 130° C. gelb färbt und etwa bei 200° C. schmilzt.

Den obigen Salzen der Phenylsäure mit metallischer Basis schliessen sich die salzartigen Verbindungen desselben mit den Oxyden der Aetherradicale an. Dieselben sind durchaus analog den früher beschriebenen Doppeläthern, dem Aethyloxyd-Methyloxyd, Amyloxyd-Aethyloxyd u. a. Eben so wenig wie diese lassen sich das Phenyloxyd-Methyloxyd, Phenyloxyd-Aethyloxyd und Phenyloxyd-Amyloxyd direct aus ihren näheren Bestandtheilen zusammensetzen, und man darf wohl mit einigem Grund annehmen, dass diese nur sehr geringe Verwandtschaft zu einander besitzen. Dem scheint bei oberflächlicher Betrachtung freilich die Thatsache zu widersprechen, dass jene Doppeläther, nachdem ihre Bildung einmal erfolgt ist, sich durch eine ungemeine Stabilität auszeichnen, da es verhältnissmässig schwierig gelingt, sie in ihre näheren Bestandtheile wieder zu zerlegen. Ein Punkt darf indess hierbei nicht übersehen werden, nämlich, dass die grössere oder geringere Zersetzbarkeit einer chemischen Verbindung weniger von der Stärke der Verwandtschaft abhängig ist, welche ihre Bestandtheile zu einander haben, als von dem Grade der Affinität, welche letztere überhaupt zu den Stoffen besitzen, die wir darauf einwirken lassen. Aus dem kohlensauren Aethyloxyd wird die Kohlensäure gewiss nur deshalb nicht von der Schwefelsäure ausgetrieben, weil diese zu ihrem Hydratwasser viel grössere Affinitäten hat, als zum Aethyloxyd. Die stärkere Verwandtschaft der Kohlensäure dagegen zu den Alkalien bewirkt die Zersetzung desselben, durch alkoholische Kalilauge, in kohlensaures Kali und Aethyloxydhydrat.

Wenn wir nun beobachten, dass z. B. das Amyloxyd-Aethyloxyd trotz der gewiss sehr geringen Verwandtschaft seiner beiden Glieder zu einander, weder von starken Säuren noch von starken Basen zerlegt wird, so hat dies offenbar seinen Grund darin, dass weder das Amyloxyd noch das Aethyloxyd zu diesen Agentien besondere Affinitäten besitzt. Aehnlich verhalten sich nun die Verbindungen des Phenyloxyds mit den Oxyden der Aetherradicale. Obgleich das Phenyloxyd im höheren Grade als z. B. das Amyloxyd oder Aethyloxyd den Charakter einer Säure hat, so scheint doch das phenylsaure (Phenyloxyd-) Methyloxyd der Einwirkung der Alkalien sehr hartnäckig zu widerstehen. Ob es überhaupt möglich ist, aus dem phenylsauren Methyloxyd durch Kali phenylsaures Kali abzuscheiden, ist erst noch durch besondere Versuche festzustellen. In dieser Beziehung ganz interessant ist die Wahrneh-

mung, dass das dem phenylsauren Methyloxyd analoge Substitutionsproduct, nämlich das trinitrophenylsaure Methyloxyd, durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge ziemlich leicht in trinitrophenylsaures Kali und Methyloxydhydrat (oder Aethyloxyd-Methyloxyd) zerlegt wird, offenbar weil die Trinitrophenylsäure zu den Basen viel stärkere Affinitäten hat als die Phenylsäure.

Phenylsaures Methyloxyd. Syn. Anisol; Dracol. — Diese Verbindung ist als Zersetzungsproduct der Anisylsäure schon länger bekannt, aber erst 1851 hat Cahours ihre rationelle Zusammensetzung festgestellt.

Zusammensetzung: $C_2H_3O.C_{12}H_5O$. — Es ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von ziemlich angenehmem, aromatischem Geruch, unlöslich in Wasser, leicht mischbar mit Alkohol und Aether. Sein specif. Gewicht beträgt 0,991 bei 15° C. Es siedet bei 152° C. und lässt sich unverändert destilliren.

Das phenylsaure Methyloxyd bildet sich, nach Cahours, wenn man krystallisirtes phenylsaures Kali mit Methyljodür in einer hermetisch verschlossenen Röhre auf 100° bis 120° C. erhitzt. Die Umwandlung in Jodkalium und phenylsaures Methyloxyd erfolgt ziemlich rasch. Das Product wird mit Kalilauge, dann mit Wasser geschüttelt. Das abgeschiedene Oel wird über Chlorcalcium getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man das bei 152° C. Uebergehende gesondert auffängt. Auch durch Destillation einer innigen Mischung von phenylsaurem und methyloxydschwefelsaurem Kali geht phenylsaures Methyloxyd, jedoch weniger rein, in die Vorlage über.

Es entsteht ferner durch Erhitzen eines Gemenges von trockner Anisylsäure mit Aetzkalk oder Baryt in einer Retorte. Die Anisylsäure zerfällt dabei geradeauf in phenylsaures Methyloxyd und 2 At. Kohlensäure, die mit dem Kalk vereinigt bleiben:

$$\underbrace{HO.C_{16}H_7O_5}_{\text{Anisylsäure}} + 2\,CaO = \underbrace{C_2H_3O.C_{12}H_5O}_{\text{phenyls. Methyloxyd.}} + 2(CaO.CO_2).$$

Die nämliche Zersetzung erfährt das mit der Anisylsäure isomere salicylsaure Methyloxyd: $C_2H_3O.C_{14}H_5O_5$, wenn man diese Aetherart tropfenweise auf fein gepulverten Aetzbaryt fallen lässt (wobei unter Wärmeentwickelung wahrscheinlich eine Verbindung derselben mit Baryt, der sogenannte gaulterinsaure Baryt entsteht) und hernach mit einem Ueberschuss von Aetzbaryt der trocknen Destillation unterwirft. Die Reinigung des flüssigen Products geschieht, wie zuvor angegeben.

Das phenylsaure Methyloxyd erleidet durch Brom, Chlor und rauchende Salpetersäure ähnliche Veränderungen wie das Phenyloxydhydrat; ersteres erzeugt damit neben Bromwasserstoffsäure ein festes Gemenge von bromphenylsaurem und dibromphenylsaurem Methyloxyd, letztere, je nach der Behandlung, nitrophenylsaures, dinitrophenylsaures oder trinitrophenylsaures Methyloxyd (s. weiter unten). — Phosphor-

säure, selbst wasserfreie, ist ohne Einwirkung darauf. Es lässt sich unverändert davon abdestilliren. — Auch kochende wässerige Kalilauge lässt es unverändert. Die Wirkung von alkoholischer Kalilauge ist noch unbekannt.

In dem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure löst es sich vollständig auf und vereinigt sich damit zu einer hernach durch Wasser nicht mehr fällbaren Verbindung, einer schwefelhaltigen Säure, welche mit Baryt ein in Wasser lösliches Salz giebt, und daher aus jener Mischung, nach voraufgegangener Verdünnung mit Wasser, durch Neutralisation mit kohlensaurem Baryt sich von der überschüssigen Schwefelsäure trennen lässt. Das gelöste Barytsalz krystallisirt beim Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit aus, und enthält, nach Cahours, die Elemente von 1 At. phenylsaurem Methyloxyd, 1 At. Bariumoxyd und 2 At. wasserfreier Schwefelsäure. Seine Zusammensetzung lässt sich demnach durch die empirische Formel: $BaO . C_{14} H_8 O_2, 2 SO_3$ ausdrücken. Die Säure hat den Namen Sulfanisolsäure erhalten. Sie ist noch zu wenig untersucht, um über ihre chemische Constitution mehr als eine Vermuthung zu äussern. Vielleicht entspricht die Formel: $BaO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ C_2 H_3 \end{matrix} \right\} O_2, S_2 O_5 + HO$ der rationellen Zusammensetzung des obigen Salzes, wonach die Säure eine ähnliche Constitution wie die Isäthionsäure hat, nur mit dem Unterschiede, dass sie im Radical 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Methyl substituirt enthält. — Rauchende Schwefelsäure bewirkt dieselbe Veränderung. Vermeidet man, einen Ueberschuss dieser Säure hinzuzusetzen, so bildet sich neben der Sulfanisolsäure ein anderer fester Körper, welcher sich auf Zusatz von Wasser in krystallinischen Flocken abscheidet, von der Zusammensetzung: $C_{14} H_7 O_2 . SO_2$, und den Namen Sulfanisolid erhalten hat. Reichlicher gewinnt man denselben, wenn man gut abgekühltes phenylsaures Methyloxyd Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren lässt. In dem Maasse, als die Absorption fortschreitet, verdickt sich die Flüssigkeit, und auf Zusatz von Wasser scheidet sich das gebildete Sulfanisolid am Boden des Gefässes in Nadeln ab, während unzersetztes phenylsaures Methyloxyd sich auf der Oberfläche ansammelt, welches man mit der Pipette abhebt. Die saure Flüssigkeit wird hernach filtrirt und das auf dem Filter bleibende Sulfanisolid mit destillirtem Wasser ausgewaschen. — Es ist in Alkohol löslich und schiesst daraus beim Verdunsten in zarten, silberglänzenden Nadeln an. Auch von Aether wird es aufgenommen, bei dessen Verdunstung es sich in prismatischen Nadeln absetzt. In Wasser ist es unlöslich. Es schmilzt bei gelinder Wärme, und lässt sich unverändert sublimiren. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf und verbindet sich damit zu Sulfanisolsäure.

Seiner Zusammensetzung nach könnte man das Sulfanisolid als thiophenylsaures Methyloxyd: $C_2 H_3 O . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ SO_2 \end{matrix} \right\} O$ ansehen, d. h. als die Verbindung von Methyloxyd mit Phenylsäure, welche letztere im Radi-

cal 1 At. Wasserstoff durch $SO_2$ substituirt enthält, oder auch die Elemente darin auf ähnliche Weise gruppirt sich denken, wie in der Sulfanisolsäure, nämlich der Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\}O_2, SO_2$ entsprechend. Dies bleiben indess vor der Hand blosse Vermuthungen, über deren Werth künftige Untersuchungen entscheiden werden.

Phenylsaures Aethyloxyd. Syn. Phenetol; Salithol. — Fast gleichzeitig von Baly und Cahours entdeckt.

Zusammensetzung: $C_4H_5O \cdot C_{12}H_5O$. — Es ist ein farbloses Liquidum von angenehmem aromatischen Geruch, mit Alkohol und Aether mischbar, in Wasser unlöslich und leichter als dieses; siedet bei 172° C. (Cahours), bei 175° C. (Baly).

Es entsteht analog dem phenylsauren Methyloxyd, durch Einwirkung von phenylsaurem Kali auf Aethyljodür oder ätherschwefelsaures Kali, sowie durch Destillation einer innigen Mischung von salicylsaurem Aethyloxyd mit überschüssigem Aetzbaryt, in der oben S. 404 beschriebenen Weise:

$$\underbrace{C_4H_5O \cdot C_{14}H_5O_5}_{\text{salicyls. Aethyloxyd}} + 2\,BaO = \underbrace{C_4H_5O \cdot C_{12}H_5O}_{\text{phenylsaures Aethyloxyd.}} + 2\,(BaO \cdot CO_2)$$

In seinem chemischen Verhalten zeigt es eine vollkommene Analogie mit dem phenylsauren Methyloxyd. Chlor und Brom verwandeln es in krystallisirende Substitutionsproducte. — Rauchende Salpetersäure löst es unter Wärmeentwickelung zu einer röthlichen Flüssigkeit, und erzeugt daraus, je nach der Dauer der Einwirkung, nitrophenylsaures, dinitrophenylsaures und trinitrophenylsaures Aethyloxyd. — Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, und verbindet sich damit zu einer nicht näher untersuchten, der Sulfanisolsäure analogen Säure, welche, wie jene, mit Baryt ein lösliches, krystallisirbares Salz bildet. Wässerige Kalilauge lässt es unverändert.

Phenylsaures Amyloxyd. Syn.: Phenamyl; Phenamylol. — Von Cahours 1851 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{10}H_{11}O \cdot C_{12}H_5O$. — Es ist bis jetzt nur durch Behandlung von phenylsaurem Kali mit Amyljodür in der, S. 404 angegebenen Weise erhalten, als ein farbloses klares Oel von angenehmem, aromatischem Geruch. Es ist leichter als Wasser, darin unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether, siedet bei 225° C. — Rauchende Salpetersäure wirkt energisch darauf ein und verwandelt es in ein schweres Oel, dinitrophenylsaures Amyloxyd. — Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält es sich ähnlich wie das phenylsaure Methyloxyd und Aethyloxyd.

### *Abkömmlinge der Phenylsäure.*

Das Phenyloxydhydrat zeichnet sich vor den bislang beschriebenen Alkoholen in sehr bemerkenswerther Weise dadurch aus, dass es in sei-

nem Radical, ohne dabei eine Auflösung in einfachere Atomgruppen zu erleiden, den Austausch mehrerer und sogar aller Wasserstoffatome gegen verschiedene andere Elemente, namentlich die Metalloide, Untersalpetersäure und Amid gestattet. Man erhält so durch Behandlung mit Chlor, Brom, Salpetersäure u. s. w. theils auf directem, theils auf indirectem Wege eine Reihe höchst interessanter Substitutionsproducte des Phenyloxydhydrats, welche nicht nur eine analoge Constitution haben, sondern auch in ihrem chemischen Charakter noch vielfache Aehnlichkeit mit jenen zeigen, bei denen jedoch, wie schon oben bemerkt, der Charakter als Säure deutlicher, als bei der Phenylsäure selbst, ausgeprägt ist, und zwar desto stärker hervortritt, je mehr Wasserstoffatome durch die genannten Elemente substituirt sind.

Ich lasse hier eine übersichtliche Zusammenstellung der bislang bekannten Substitutionsproducte folgen:

| | |
|---|---|
| Dichlorphenylsäure . . | $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Cl_2 \end{matrix} \right\} O$, |
| Trichlorphenylsäure . | $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O$, |
| Perchlorphenylsäure . | $HO \cdot C_{12} Cl_5 O$, |
| Bromphenylsäure . . . | $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Br \end{matrix} \right\} O$, |
| Dibromphenylsäure . . | $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ Br_2 \end{matrix} \right\} O$, |
| Tribromphenylsäure . . | $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} O$, |
| Nitrophenylsäure . . . | $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O$, |
| Dinitrophenylsäure . . | $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$, |
| Trinitrophenylsäure . . | $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$ (Pikrinsäure), |
| Nitrodichlorphenylsäure | $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_2 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O$, |
| Bromdinitrophenylsäure | $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ Br \end{matrix} \right\} O$, |
| Aminitrophenylsäure . . | $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\} O$, |
| Amidinitrophenylsäure . | $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ H_2N \end{matrix} \right\} O$ (Pikraminsäure). |

Die meisten dieser Verbindungen sind von Laurent entdeckt.

## Dichlorphenylsäure.

Syn.: Chlorophenessäure (Laurent); Chlorspirolsäure (Löwig).

Zusammensetzung: $HO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O$. — Diese Säure ist in reinem Zustande ein ölartiges, in Wasser unlösliches, mit Alkohol und Aether leicht mischbares Liquidum von unangenehmem, fest anhaftendem Geruch. Sie röthet nicht Lackmus, und vermag die Kohlensäure aus den kohlensauren Salzen nicht auszutreiben, wodurch sie sich bestimmt von der Trichlorphenylsäure unterscheidet und leicht trennen lässt. Sie verbindet sich aber, wie die Phenylsäure, direct mit den Alkalien zu in Wasser löslichen Salzen.

Zur Darstellung derselben bedient man sich am vortheilhaftesten des unter dem Namen Kreosot in den Handel gebrachten, aus dem Steinkohlentheer bereiteten, noch unreinen Phenyloxydhydrats. Man leitet in dasselbe ein bis zwei Tage lang trocknes Chlorgas in raschem Strome, welches davon unter Ausgabe von salzsauren Dämpfen vollständig absorbirt wird. Das erhaltene flüssige Product wird dann der fractionirten Destillation unterworfen, wobei man das zuerst und zuletzt Uebergehende beseitigt und den mittleren Theil des Destillats gesondert auffängt. Letzterer besteht aus einem Gemenge von Di- und Trichlorphenylsäure. Wegen des unerträglichen Geruchs, der sich bei jenen Operationen verbreitet, müssen dieselben im Freien an einem entlegenen Orte vorgenommen werden.

Zur weiteren Reinigung jenes Säuregemisches übersättigt man es zunächst mit flüssigem Ammoniak, wobei sich unter Erwärmung ein schwerlösliches Ammoniaksalz abscheidet. Dasselbe wird mit der darüber stehenden Flüssigkeit zum Sieden erhitzt und die erhaltene Lösung heiss filtrirt. Das beim Erkalten wieder ausgeschiedene Salz wird nun in kochendem Wasser gelöst, und diese Lösung nach und nach mit sehr verdünnter Salpetersäure versetzt, und zwar so lange, als sich dadurch noch eine braunrothe Substanz ausscheidet, darauf wieder filtrirt und das Filtrat alsdann mit verdünnter Salpetersäure im geringen Ueberschuss vermischt. Dieselbe bewirkt die Ausscheidung eines voluminösen flockigen Niederschlags, welcher beim Umschütteln zusammenballt. Dieser Niederschlag, ein Gemenge von reiner Dichlor- und Trichlorphenylsäure, wird filtrirt, mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und aus einer Retorte destillirt. Aus dem öligen Destillat zieht man dann mit einer heissen Lösung von kohlensaurem Natron die Trichlorphenylsäure aus. Die ungelöst bleibende Dichlorphenylsäure, wiederholt mit Wasser geschüttelt, dann über Chlorcalcium getrocknet und nochmals rectificirt, besitzt die angegebenen Eigenschaften.

Eine andere sehr interessante Bildungsweise der Dichlorphenylsäure beruht auf dem Verhalten der Dichlorsalicylsäure beim Erhitzen einer

innigen Mischung derselben mit Aetzkalk und Sand. Gleich wie die Salicylsäure unter diesen Verhältnissen sich in Kohlensäure und Phenylsäure spaltet, so zerlegt sich die Dichlorsalicylsäure geradeauf in Kohlensäure und Dichlorphenylsäure:

$$\underbrace{HO\,.\,C_{14}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_5}_{\text{Dichlorsalicylsäure}} + 2\,CaO = \underbrace{HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}O}_{\text{Dichlorphenylsäure.}} + 2\,(CaO\,.\,CO_2)$$

Die Salze der Dichlorphenylsäure sind nicht näher studirt. Beim Uebergiessen mit Ammoniakflüssigkeit erstarrt sie zu einem in Wasser schwer löslichen, krystallisirbaren Salz, welches an der Luft Ammoniak verliert und dann ölig wird.

Chlor verwandelt die Säure in Trichlorphenylsäure, Salpetersäure in Nitrodichlorphenylsäure.

## Trichlorphenylsäure.

Syn. Chlorphenissäure (Laurent); Chlorspirolsäure (Löwig); Chlorindoptensäure (Erdmann).

Zusammensetzung: $HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_3\end{matrix}\right\}O$. — Die Trichlorphenylsäure ist bei gewöhnlicher Lufttemperatur ein fester Körper und bildet feine lange, glänzende Krystalle. Sie ist wie die Dichlorphenylsäure flüchtig und gleichfalls durch einen unangenehmen, lange anhaftenden Geruch ausgezeichnet. In Wasser ist sie unlöslich, dagegen mit Alkokol, Holzgeist und Aether in allen Verhältnissen mischbar. Wird die alkoholische Lösung langsam mit Wasser versetzt, so scheidet sie sich zuerst in Oeltropfen ab, welche noch Alkohol enthalten, und erst allmälig erstarren. Sie schmilzt bei 44° C. (Laurent), bei 58° C. (Piria) zu einem farblosen Oel, welches beim Erkalten wieder zu einer durchscheinenden Masse erstarrt; siedet bei 250° C. und destillirt unverändert über. Ungeachtet dieser hohen Siedetemperatur sublimirt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur. Lässt man sie in einem verschlossenen Gefässe stehen, so finden sich die Wände desselben nach einiger Zeit mit kleinen Krystallnadeln bedeckt. — An der Luft hinreichend stark erhitzt, lässt sie sich entzünden und brennt mit stark russender, grün gesäumter Flamme unter Ausgabe von Salzsäuredämpfen.

Dass die Trichlorphenylsäure sich durch Behandlung von Phenyloxydhydrat zugleich mit der Dichlorphenylsäure bildet, und wie sie von dieser getrennt wird, ist zuvor bereits besprochen. Durch längere Einwirkung von Chlor auf die reine Dichlorphenylsäure wird diese vollständig in die Trichlorphenylsäure umgewandelt. Man gewinnt sie in grosser Menge, wenn man das mittlere Destillationsproduct des Gemenges, welches man durch lange anhaltendes Einleiten von Chlor in rohes Phenyloxydhydrat erhält (s. oben S. 408), für sich so lange mit Chlor behandelt, bis es zu einem Krystallbrei erstarrt. Man presst dann die Masse

zwischen Fliesspapier aus, um sie von dem noch anhängenden Oel zu befreien, und löst sie hernach in siedendem wässerigen Ammoniak auf. Beim Erkalten krystallisirt trichlorphenylsaures Ammoniumoxyd. Aus der Auflösung dieses Salzes wird die Säure durch Salzsäure als weisser voluminöser Niederschlag gefällt. Sie wird auf einem Filter mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, getrocknet und durch Destillation oder Umkrystallisiren aus heissem wasserhaltigen Alkohol gereinigt.

In grosser Menge erhält man auch die Trichlorphenylsäure durch Behandlung eines Gemisches von Phenyloxydhydrat und Salzsäure mit chlorsaurem Kali, wenn man die Einwirkung unterbricht, sobald das Phenyloxydhydrat in eine braune zähe Masse verwandelt ist. Kalter Alkohol zieht aus diesem zuvor mit Wasser gewaschenem Product Trichlorphenylsäure aus, und lässt Chloranil (s. d.) zurück.

Die Trichlorphenylsäure ist ferner von Piria als Zersetzungsproduct des Saligenins beobachtet, und entsteht wenn man in die wässerige Lösung desselben Chlorgas einleitet, bis sich jene als ein weisser krystallinischer Niederschlag abscheidet. Um eine beigemengte ölartige Substanz zu zerstören und davon zu befreien, wird das Product wiederholt über concentrirter Schwefelsäure destillirt, bis zuletzt reine Trichlorphenylsäure übergeht. — Auch Indigo, im feuchten Zustande durch Chlor zersetzt, liefert neben anderen Producten, namentlich neben Trichlorphenylamin, Trichlorphenylsäure (Erdmann).

Die Trichlorphenylsäure wird durch lange fortgesetzte Einwirkung von Chlorgas in der Wärme allmälig, aber langsam weiter verändert und in Perchlorphenylsäure verwandelt. — Durch Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali wird sie zu Chloranil oxydirt. Uebergiesst man Kaliumamalgam mit verdünnter weingeistiger Lösung von Trichlorphenylsäure oder mit der wässerigen Lösung des Kalisalzes, so wird eine reichliche Menge Chlorkalium gebildet und dabei die Säure in Dichlorphenylsäure, zuletzt in Phenylsäure zurückgeführt. — Rauchende Salpetersäure verwandelt sie bei anhaltendem Sieden in eine geruchlose feste Substanz von unbekannter Zusammensetzung, welche sich in goldgelben Schüppchen ausscheidet, schmelzbar ist, und in hoher Temperatur unverändert sublimirt. — Nordhäuser Schwefelsäure löst sie in der Wärme auf, und erstarrt damit beim Erkalten zu einer aus Nadeln bestehenden Krystallmasse.

Die Trichlorphenylsäure ist eine ziemlich schwache Säure, jedoch stärker als die Dichlorphenylsäure, da sie in der Siedhitze die kohlensauren Salze zerlegt. Andererseits wird sie übrigens durch die Kohlensäure partiell wieder aus ihren Salzlösungen gefällt. Vollständig bewirken diese Ausscheidung alle stärkeren Säuren. — Die Salze derselben mit metallischer Basis sind zum Theil in Wasser löslich, zum Theil unlöslich, und verbreiten, besonders beim Erwärmen, den eigenthümlichen Geruch der Säure. An der Luft erhitzt, brennen sie mit russender Flamme, und hinterlassen ein Gemenge von Chlormetall und Kohle.

Das Kali- und Natronsalz sind in Wasser sehr leicht löslich und krystallisiren schwer in seideglänzenden Nadeln. Ihre Lösung reagirt alkalisch. Man erhält sie durch Kochen concentrirter Lösungen der kohlensauren Salze mit überschüssiger Trichlorphenylsäure.

Das trichlorphenylsaure Ammoniumoxyd, $H_4NO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O$, bildet sich durch Kochen der Säure mit überschüssigem Ammoniak, und krystallisirt beim Erkalten, oder durch Verdunsten im Vacuum in schwerlöslichen Nadeln. Seine wässerige Lösung reagirt alkalisch. Beim Erhitzen sublimirt das trockne Salz theilweise unzersetzt.

Trichlorphenylsaurer Baryt, $BaO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O$, scheidet sich beim Vermischen einer concentrirten Lösung von Chlorbarium mit der des Ammoniaksalzes in der Kälte als Gallerte, aus den heissen Salzlösungen während des Erkaltens in langen, seideglänzenden Nadeln aus. Es ist wenig in Wasser löslich. Beim Erhitzen des trocknen Salzes destillirt der grösste Theil der Säure unzersetzt ab.

Trichlorphenylsaures Silberoxyd, $AgO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Cl_3 \end{matrix} \right\} O$, fällt beim Vermischen der Lösung des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd mit zeisiggelber Farbe nieder.

Mit dem Ammoniaksalze erzeugt ferner concentrirte Chlorcalcium- und Alaunlösung eine weisse Gallerte, essigsaures Bleioxyd und Eisenoxydulsalze eine weisse, Eisenoxyd- und Kobaltoxydulsalze eine röthliche, Nickeloxydulsalze eine grünliche Fällung; Kupferoxydsalze einen dunkelpurpurvioletten Niederschlag, der sich in kochendem Alkohol mit brauner Farbe löst. Beim Erkalten krystallisirt das Kupfersalz in braunen, glänzenden, schiefen, rectangulären Säuren. Salpetersaures Quecksilberoxydul wird weiss, Quecksilberchlorid gelblich weiss gefällt.

## Perchlorphenylsäure.

Syn.: Chlorophenussäure (Laurent); gechlorte Chlorindoptensäure (Erdmann).

Zusammensetzung: $HO . C_{12}Cl_5O$. — Sie ist der Trichlorphenylsäure in den meisten Eigenschaften, auch im Geruch sehr ähnlich; jedoch weniger leicht schmelzbar und weniger flüchtig.

Sie entsteht durch lange fortgesetzte Einwirkung von Chlorgas auf erhitzte Trichlorphenylsäure, indess geht die Umwandlung nur schwierig von Statten. Leichter erhält man sie durch Behandlung von Chlorisatin, $C_{16} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Cl \end{matrix} \right\} NO_4$, oder Dichlorisatin in alkoholischer Lösung mit Chlor. Man leitet dasselbe in die siedend heisse Auflösung jener Zersetzungsproducte des Indigos, bis sich die niederfallende dicke, ölige Flüs-

sigkeit nicht weiter vermehrt, wäscht letztere mit Wasser und zieht sie dann mit kaltem starken Alkohol aus, welcher Chloranil ungelöst zurücklässt. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser gekocht, und das sich dabei ausscheidende Harzgemisch, hauptsächlich ein Gemenge von Trichlorphenylamin und Perchlorphenylsäure, mit heisser Kalilauge behandelt, welche letztere Säure auflöst. Beim Erkalten krystallisirt perchlorphenylsaures Kali in Säulen aus, aus deren wässeriger Lösung Salzsäure die Perchlorphenylsäure in weissen Flocken ausscheidet. Ist dieselbe noch gefärbt, so löst man sie am besten wieder in heissem Ammoniak, worauf beim Erkalten das schwerlösliche Ammoniaksalz rein auskrystallisirt, und zersetzt dies wie vorhin mit Salzsäure.

Die Salze der Perchlorphenylsäure sind erst wenig untersucht. Das Kalisalz krystallisirt in rhombischen Säulen und Nadeln. — Das Ammoniaksalz schiesst aus der heiss gesättigten Lösung in zusammengehäuften Blättchen an; ist ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser.

Das perchlorphenylsaure Silberoxyd, $AgO \,.\, C_{12}Cl_5O$, fällt beim Vermischen der Lösung des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd mit citronengelber Farbe nieder. Das auf gleiche Weise dargestellte Baryt- und Bleisalz sind weiss, das Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalz braunweiss; das Kobaltoxydulsalz röthlich; das des Nickeloxyduls grünlich; das des Kupferoxyds dunkelpurpurviolett; das des Quecksilberoxyduls und Oxyds weiss.

### Bromphenylsäure und Dibromphenylsäure.

Zusammensetzung: $HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Br\end{matrix}\right\}O$ und $HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}O$. — Die erstere ist ein farbloses, nicht krystallisirendes, die zweite ein in der Kälte erstarrendes Oel, von ähnlichen Eigenschaften wie die Dichlorphenylsäure.

Keine von beiden ist bis jetzt direct aus dem Phenyloxydhydrat durch Behandlung mit Brom dargestellt. Cahours erhielt sie aus der Brom- und Dibromsalicylsäure auf ähnliche Weise, wie oben S. 409 bei der Dichlorphenylsäure angegeben ist, nämlich durch Destillation einer innigen Mischung derselben mit Sand und Aetzkalk, wobei jene geradeauf in Kohlensäure und Bromphenylsäure, resp. Dibromphenylsäure zerfallen. Um das überdestillirte Product rein zu erhalten, muss man es noch einmal derselben Operation unterwerfen.

Diese Säuren sind übrigens nicht weiter untersucht und auch keins ihrer Salze mit metallischer Basis dargestellt.

Das dibromphenylsaure Methyloxyd, $C_2H_3O \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}O$, auch Dibromanisol genannt, entsteht, mit bromphenylsaurem Methyloxyd gemengt, durch Behandlung von phenylsaurem Methyloxyd mit überschüssigem Brom. Nachdem das Product durch Waschen mit Wasser vom freien Brom getrennt ist, wird es in wenig kochendem Alkohol

gelöst. Aus dieser heiss gesättigten Lösung scheidet sich beim Erkalten das dibromphenylsaure Methyloxyd in stark glänzenden krystallinischen Schuppen ab. Dasselbe schmilzt bei 54° C., lässt sich in höherer Temperatur ohne Rückstand verflüchtigen, und setzt sich dabei an den kalten Wänden des Gefässes in kleinen glänzenden Tafeln ab. — Die Eigenschaften des bromphenylsauren Methyloxyds, welches sich schwieriger rein darstellen lässt, sind nicht weiter bekannt.

### Tribromphenylsäure.

Syn.: Bromphenissäure (Laurent); Bromindoptensäure (Erdmann).

Zusammensetzung: $HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} O$. — Sie ist eine farblose feste Substanz von eigenthümlichem, dem der Trichlorphenylsäure ähnlichem Geruch, in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich leicht löslich, schmilzt beim Erhitzen, und destillirt in hoher Temperatur unverändert über, dabei in zarten weissen Nadeln sublimirend.

Man kann die Säure unmittelbar aus dem Phenyloxydhydrat durch Behandlung mit überschüssigem Brom gewinnen. Beim Vermischen dieser beiden Substanzen erfolgt Erhitzung, und Bromwasserstoffsäure entweicht unter Aufbrausen in reichlicher Menge. Wenn man so lange Brom hinzufügt, als dies noch ein Aufbrausen bewirkt, und zuletzt die Einwirkung durch gelindes Erwärmen unterstützt, so gesteht die Flüssigkeit beim nachherigen Erkalten zu einer braunen Masse. Man löst diese unreine Tribromphenylsäure in verdünntem kochenden Ammoniak, filtrirt, und versetzt die ablaufende Flüssigkeit mit Salzsäure, welche nun die reine Säure als dicken weissen Niederschlag fällt.

Die Tribromphenylsäure bildet sich ferner analog der Dibromphenylsäure durch Destillation der Tribromsalicylsäure, $HO . C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ Br_3 \end{matrix} \right\} O_5$, mit wenig Baryt und feinen Sand, so wie auch durch Behandlung von feuchtem Indigblau mit Brom.

Durch Kochen mit Salpetersäure wird sie zersetzt, und zuerst in ein röthliches Harz verwandelt, welches sich bei fortgesetztem Kochen allmälig löst und in Trinitrophenylsäure verwandelt. Sie bildet mit den Alkalien in Wasser lösliche Salze, sonst meist unlösliche Verbindungen.

Das Ammoniaksalz krystallisirt in feinen Nadeln; dasselbe fällt concentrirte Lösungen von Chlorcalcium und Chlorbarium krystallinisch, verdünnte Lösungen nicht; essigsaures Kupferoxyd braunroth, salpetersaures Silberoxyd orangefarben. Das Kupfersalz ist in Alkohol löslich.

### Nitrophenylsäure.

Zusammensetzung: $HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ NO_4 \end{matrix} \right\} O$. — Sie ist, nach Hofmann, ein fester, schön krystallisirender Körper, und bildet sich sowohl

durch Behandlung von Phenyloxydhydrat mit Salpetersäure, wie auch durch Zersetzung des Phenylamins mittelst salpetriger Säure, bei Gegenwart von freier Salpetersäure, nämlich wenn man jene Basis, in Salpetersäure gelöst, mit arseniger Säure erwärmt, oder wenn man durch diese Lösung einen Strom von Stickoxydgas leitet. Die salpetrige Säure verwandelt das Phenylamin hierbei zunächst unter Entbindung von Stickgas in Phenyloxydhydrat, welches durch die freie Salpetersäure dann weiter in Nitrophenylsäure übergeführt wird.

Von den Verbindungen derselben ist bislang nur eine bekannt, das Nitrophenylsaure Methyloxyd, $C_2H_3O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O$, von Cahours Nitranisol genannt. — Es ist eine klare bernsteingelbe, in Wasser untersinkende, darin unlösliche Flüssigkeit von aromatischem, an Bittermandelöl erinnerndem Geruch, siedet zwischen 262° und 264° C.

Es bildet sich direct aus dem phenylsauren Methyloxyd (s. d. S. 404), wenn man dasselbe mit rauchender Salpetersäure in kleinen Portionen versetzt, und dabei von aussen mit Eiswasser sorgfältig abkühlt. Es verwandelt sich dadurch in eine blauschwarze Flüssigkeit von der Consistenz eines fetten Oeles. Dieselbe wird durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Kalilauge von aller Säure befreit, darauf noch mit reinem Wasser geschüttelt, über geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet und destillirt. Was zuerst übergeht, ist unverändertes phenylsaures Methyloxyd. Die Vorlage wird gewechselt, wenn die Siedetemperatur 260° C. erreicht hat, und das bei dieser Temperatur Uebergegangene, fast reines nitrophenylsaures Methyloxyd, für sich noch einmal rectificirt.

Wässerige Kalilauge, selbst kochende, ist ohne Einwirkung darauf; ob alkoholische Kaliflüssigkeit den Körper zersetzt, ist noch unbestimmt. — Eine alkoholische Lösung von Schwefelammonium wirkt rasch verändernd darauf ein, und verwandelt es unter Ausscheidung von Schwefel in eine Salzbasis, das Anisidin, welches gelöst bleibt:

$$\underbrace{C_2H_3O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}O}_{\text{nitrophenylsaures Methyloxyd}} + 6\,HS = \underbrace{C_{14}H_9NO_2}_{\text{Anisidin.}} + 6\,S + 4\,HO.$$

Kochende rauchende Salpetersäure bewirkt eine weitere Substitution von Wasserstoffatomen, und erzeugt dinitrophenylsaures und trinitrophenylsaures Methyloxyd. — Von warmer concentrirter Schwefelsäure wird es gelöst, und hernach durch Wasser unverändert wieder gefällt.

Die entsprechende Aethylverbindung scheint sich zu bilden durch Behandlung von phenylsaurem Aethyloxyd mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure, und in dem braunen Oel, welches sich dabei auf dem Boden aussondert, neben dinitrophenylsaurem Methyloxyd enthalten zu sein.

## Dinitrophenylsäure.

Syn. Nitrophenessäure (Laurent); Nitrospirolsäure (Löwig).

Zusammensetzung: $HO \cdot C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$. — Sie ist eine feste, leicht krystallisirende, schwach gelblich gefärbte Säure, geruchlos, in kaltem Wasser unlöslich und auch in siedendem Wasser nur wenig, in Aether ziemlich leicht löslich. Kochender Alkohol nimmt davon ungefähr $^1/_4$ seines Gewichtes auf, und lässt sie beim Erkalten grösstentheils auskrystallisiren. Die Krystalle sind gerade rectanguläre Säulen und, wie bemerkt, schwach gelblich gefärbt. Sehr dünne Krystalle, sowie das fein zerriebene Krystallpulver erscheinen weiss. Sie scheinen anfangs geschmacklos, verursachen aber hintennach einen sehr bitteren Geschmack. Auch in heisser Salzsäure löst sich die Säure, und krystallisirt beim Erkalten in farrnkrautähnlichen Massen aus. Von heisser Schwefelsäure wird sie in reichlicher Menge aufgenommen, aber daraus durch Wasser unverändert wieder gefällt. Sie schmilzt bei 104° C. und erstarrt beim Erkalten zu einer blättrig krystallinischen Masse. Kleine Mengen derselben lassen sich durch vorsichtiges Erhitzen unzersetzt sublimiren. Bei Anwendung grösserer Quantitäten und durch rasches Erhitzen erfolgt Verpuffung und Verbrennung mit rother russender Flamme.

Man erhält die Dinitrophenylsäure unmittelbar aus dem Phenyloxydhydrat durch Behandlung mit Salpetersäure auf folgende Weise. Zu 1 Thl. rohen Phenyloxydhydrats, welches in einer geräumigen Porzellanschale befindlich ist, wird gewöhnliche käufliche Salpetersäure nach und nach in kleinen Portionen gebracht, bis davon $1^1/_5$ Thl. eingetragen ist. Jeder kleine Zusatz der Säure bewirkt unter Wärmeentbindung ein starkes Aufbrausen, so dass die Masse leicht überschäumt, wobei jedoch nur wenig salpetrige Säure entweicht. Wenn man, sobald das heftige Aufschäumen nachlässt, jedesmal sogleich wieder eine neue Portion Salpetersäure einträgt, so reicht die dadurch bewirkte Erhitzung des Gemisches gerade hin, um die Zersetzung zu vollenden. Man erhält so eine rothbraune harzige Masse, welche man zunächst durch Waschen mit wenig kaltem Wasser von der überschüssigen freien Salpetersäure befreit, dann mit verdünntem wässerigen Ammoniak auskocht. Die von einer ungelöst bleibenden braunen, harzartigen Masse abfiltrirte heisse Lösung scheidet nach 24 Stunden braunes unreines, dinitrophenylsaures Ammoniak als krystallinische Masse aus, welches von der Mutterlauge getrennt, wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt, dann wieder in vielem kochenden Wasser gelöst und mit Salpetersäure versetzt wird. Aus der heissen sauren Lösung, die man möglichst schnell von etwas ausgeschiedener brauner Materie abfiltrirt, krystallisirt die Dinitrophenylsäure beim Erkalten aus. Um sie vollends zu reinigen, wird sie aufs

Neue in Ammoniak gelöst, abermals durch Salpetersäure ausgefällt, und schliesslich aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Die Dinitrophenylsäure färbt die Haut, Horn und Haare intensiv gelb. — Brom verwandelt sie beim Erwärmen in Bromdinitrophenylsäure. Chlor soll ohne Einwirkung sein (?). Kochende Salpetersäure führt sie leicht in Trinitrophenylsäure über. — Mit chlorsaurem Kali und Salzsäure behandelt, wird sie zu Chloranil oxydirt. — Warme rauchende Schwefelsäure zersetzt sich damit unter Aufschäumen. Dabei entsteht eine noch unbekannte schwefelhaltige Säure, die mit Baryt ein lösliches Salz giebt. — Fünffach Chlorphosphor verwandelt sich damit in Phosphoroxychlorid und wahrscheinlich Dinitrophenylchlorür: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}Cl$. — Mit einer wässerigen Auflösung von Schwefelammonium gelinde erhitzt, bildet sie eine fast schwarze Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten schwarzbraune Nadeln einer Verbindung absetzen, welche man für Aminitrophenylsäure, $HO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O$, ansehen könnte, wenn sie nicht 2 At. des Körpers $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}$ auf 1 At. basisches Wasser enthielte (s. unten Aminitrophenylsäure). — Mit Zink und verdünnter Schwefelsäure in Berührung löst sich die Dinitrophenylsäure allmälig zu einer rothen Flüssigkeit auf, welche sich durch Ammoniak grün färbt. — Auch eine Mischung von schwefelsaurem Eisenoxydul und Barytwasser erzeugt damit ein rothes, nicht näher untersuchtes Salz.

Die Salze der Dinitrophenylsäure lassen sich meist durch Sättigen der freien Säuren mit den betreffenden Metalloxyden oder den kohlensauren Metalloxyden darstellen. Sie sind fast alle in Wasser löslich und krystallisirbar, besitzen eine gelbe oder orangerothe Farbe, und färben, wie die freie Säure, thierische Gewebe gelb. Beim Erhitzen verpuffen sie schwach unter Lichtentwickelung. Durch stärkere Säuren werden sie leicht zersetzt, und Dinitrophenylsäure abgeschieden.

Dinitrophenylsaures Kali, $KO \,.\, C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O + HO$, krystallisirt in gelben glänzenden, sechsseitigen Nadeln, die beim gelinden Erwärmen roth werden, nach dem Erkalten aber ihre frühere Farbe wieder annehmen. Es ist nur wenig in kaltem Wasser und Alkohol, leichter in den heissen Flüssigkeiten löslich. Etwas über 100° C. erhitzt, verliert es sein Krystallwasser unter Verknistern, und wird dann matt und undurchsichtig.

Das Natronsalz ist ziemlich leicht löslich und krystallisirt in gelben, seideglänzenden Nadeln.

Das Ammoniumoxydsalz schiesst aus der heissen wässerigen Lösung in feinen gelben, seideglänzenden Nadeln, bei Darstellung grösserer Mengen oft von $1^1/_2$ Zoll Länge an. Es ist in kaltem Wasser

schwer, und noch weniger in kaltem Alkohol löslich. In heissem Wasser löst es sich leichter.

Dinitrophenylsaurer Baryt, $BaO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O + 5\,HO$, krystallisirt in grossen geschobenen sechsseitigen Säulen mit Seitenkantenwinkeln von 89° und 135° 30′, von der Farbe des zweifach chromsauren Kalis. Durch Wiederauflösen derselben in der Mutterlauge, woraus sie sich abgesetzt hatten, und Erkaltenlassen der Flüssigkeit erhält man sie bald von der ursprünglichen Farbe und Gestalt, bald in gelben Nadeln krystallisirt von gleicher Zusammensetzung. Zuweilen verwandeln sich letztere auf dem Filter partiell in die rothe Modification. An trockner Luft verliert das Salz bei gewöhnlicher Temperatur 3 At. Krystallwasser, die beiden letzten erst bei 100° C.

Das Strontian- und Kalksalz scheiden sich nach dem Vermischen der heissen Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium oder Chlorstrontium, ersteres in seideglänzenden Nadeln, letzteres in krystallinischen Körnern ab.

Das Kobaltoxydulsalz krystallisirt in rechtwinkligen Säulen von gelbbrauner Farbe.

Das Kupferoxydsalz bildet gelbe, seideglänzende Nadeln, deren wässerige Lösung ebenfalls gelb ist. Aus dieser Lösung scheiden sich auf Zusatz von Ammoniak gelbe Nadeln aus, die im Ueberschuss von Ammoniak wenig, in Wasser leichter löslich sind.

Dinitrophenylsaures Bleioxyd. Die neutrale Verbindung ist noch nicht dargestellt; dagegen sind zwei basische Salze bekannt.

Das Salz: $3\,PbO . 2\,C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O$, scheidet sich nach dem Vermischen einer heissen alkoholischen Lösung von Dinitrophenylsäure mit einer gleichfalls kochenden, mässig concentrirten Lösung von essigsaurem Bleioxyd in mikroskopischen, schön gelben Krystallen aus.

Das Salz: $2\,PbO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O + 4\,HO$, fällt als gelbes Pulver nieder, wenn man eine verdünnte heisse Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit der siedenden Lösung des dinitrophenylsauren Ammoniumoxyds versetzt. Es verliert sein Krystallwasser schon im Vacuum über Schwefelsäure, leichter bei 100° C.

Das Silbersalz fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als rothgelber Niederschlag, bei grösserer Verdünnung nach einiger Zeit in Nadeln nieder.

Dinitrophenylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O$; von Cahours Dinitranisol genannt. — Es krystallisirt in langen, glänzenden, gelblichen Nadeln, ist im Wasser, selbst kochenden, unlöslich, in siedendem Alkohol und Aether leicht löslich, schmilzt bei ungefähr 86° C., und lässt sich in höherer Temperatur unverändert sublimiren.

Man erhält dasselbe aus dem phenylsauren oder nitrophenylsauren Methyloxyd (s. d. S. 404 und 414) durch einige Minuten langes Kochen mit rauchender Salpetersäure. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann ein gelbes Liquidum aus, welches bald nachher zu einer bernsteingelben festen Masse gesteht. Kochender Alkohol löst dieselbe auf, und setzt beim Erkalten die reine Verbindung in langen gelblichen Nadeln ab. — Dieselbe bildet sich ebenfalls, gemengt mit Trinitrokreotylsäure, $HO \cdot C_{14}\left\{\begin{matrix}H_4\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O$, und unter gleichzeitiger Kohlensäureentbindung, durch halbstündiges Erhitzen von Anisylsäure, $HO \cdot C_{16}H_7O_5$, mit dem doppelten bis dreifachen Gewicht rauchender Salpetersäure auf $90^0$ bis $100^0$ C. Aus dem auf Zusatz von Wasser gefällten Gemenge von dinitrophenylsaurem Methyloxyd und Trinitrokreotylsäure wird letztere mit Kalilauge leicht ausgezogen.

Verdünnte wässerige Kalilauge lässt das dinitrophenylsaure Methyloxyd auch beim Kochen unverändert, concentrirte Lauge greift es beim anhaltenden Kochen an. Von heisser alkoholischer Kalilauge wird es sogleich zersetzt in dinitrophenylsaures Kali und ohne Zweifel Methyloxyd, entweder als Methyloxydhydrat oder als Aethyloxyd-Methyloxyd:

$$\underbrace{C_2H_3O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O}_{\text{dinitrophenylsaures Methyloxyd}} + KO \cdot HO = \underbrace{KO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O}_{\text{dinitrophenylsaures Kali}} + \underbrace{C_2H_3O \cdot HO}_{\text{Methyloxydhydrat}}$$

oder $$C_2H_3O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O + KO \cdot C_4H_5O = KO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O + C_2H_3O \cdot C_4H_5O.$$

Im Uebrigen ist das Verhalten des dinitrophenylsauren Methyloxyds ganz analog dem der nitrophenylsauren Verbindung (s. S. 414). Alkoholische Lösung von Schwefelammonium verwandelt es in Nitranisidin: $C_{14}H_8(NO_4)NO_2$.

Dinitrophenylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\2\,NO_4\end{matrix}\right\}O$, auch Dinitrophenetol und Dinitrosalithol genannt. — Es ist eine feste krystallinische Verbindung, unlöslich in Wasser, aber in heissem Alkohol löslich, woraus es beim Erkalten in gelben Nadeln anschiesst. In kleinen Mengen langsam erhitzt, lässt es sich unverändert überdestilliren; beim raschen Erhitzen erfolgt Zersetzung unter Feuererscheinung und Abscheidung von Kohle.

Zur Darstellung dieses Körpers vermischt man phenylsaures Aethyloxyd mit dem gleichen Volumen rauchender Salpetersäure, und zwar so, dass man letztere nach und nach in kleinen Portionen einträgt, und er-

hält hernach die Mischung einige Minuten lang im Sieden, bis die im Anfange braune Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich dann das gebildete dinitrophenylsaure Aethyloxyd als ein Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrt. Durch Abwaschen mit Wasser, Auspressen zwischen Fliesspapier und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man es rein.

Ueber sein chemisches Verhalten ist nichts weiter bekannt, als dass es sich durch Behandlung mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelammonium unter Abscheidung von Schwefel in Nitrophenetidin, $C_{16}H_{10}(NO_4)NO_2$, verwandelt, ganz analog der entsprechenden Methylverbindung.

Dinitrophenylsaures Amyloxyd scheint sich durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure auf phenylsaures Amyloxyd zu bilden, welche mit ausserordentlicher Heftigkeit erfolgt. Das Product, ein schweres Oel, giebt, mit alkoholischer Lösung von Schwefelammonium behandelt, Amylnitrophenetidin. Schwefelsäure löst dasselbe mit rother Farbe, und die dann durch Wasser nicht wieder fällbare Lösung giebt mit kohlensaurem Baryt ein lösliches, krystallisirendes Barytsalz.

## Trinitrophenylsäure.

Syn. Nitrophenissäure (Laurent); Pikrinsäure (Dumas); Pikrinsalpetersäure (Berzelius); Kohlenstickstoffsäure; Bittersäure; Chevreul's oder Welter's Bitter; künstliches Indigbitter. — Diese Säure, ein sehr häufiges, man könnte sagen ein organisches End-Product der Einwirkung von Salpetersäure auf viele organische Stoffe, ist schon 1788 von Hausmann beobachtet. Dann ein Gegenstand vielfacher Untersuchungen von Seiten verschiedener Chemiker, stellte zuerst Dumas seine empirische Zusammensetzung fest, worauf später Laurent sie als die Trinitroverbindung der Phenylsäure erkannte. Die Namen Bittersäure, Welter's Bitter, und Pikrinsäure (von πικρός, bitter) verdankt sie ihrem intensiv bitteren Geschmack. Da man den meist nur $\frac{1}{2}$ Proc. betragenden Wasserstoffgehalt ihrer Salze früher für unwesentlich hielt, und demnach nur den Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff als die constituirenden Elemente der hypothetisch wasserfreien Säure betrachtete, so gab man ihr den auch jetzt noch öfter gebrauchten Namen Kohlenstickstoffsäure. — Die von Schunk aus Aloe durch Salpetersäure erhaltene und von ihm Chrysolepinsäure genannte Säure ist später mit der Trinitrophenylsäure als identisch erkannt. Ebenso ist kaum zu bezweifeln, dass die von Cahours aus dem trinitrophenylsauren Methyloxyd durch Kalilauge abgeschiedene Säure, welche er Pikranissäure genannt hat, Trinitrophenylsäure.

Zusammensetzung: $HO\,.\,C_{12}H_2N_3O_{13} = HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\ 3\,NO_4\end{matrix}\right\}O$. — Die Trinitrophenylsäure krystallisirt in schönen, glänzenden, citronen-

gelben bis goldgelben Prismen (auch Blättchen oder Schuppen), deren Grundform ein rhombischer Octaëder ist. Sie ist geruchlos, besitzt dagegen einen intensiv bitteren, etwas herben Geschmack. Alkohol und Aether lösen sie leicht, und beim langsamen Verdunsten dieser Lösungsmittel scheidet sie sich in grossen, oft zolllangen Krystallen ab. Ihre Löslichkeit in Wasser, die bei niederer Temperatur gering ist, nimmt mit der Temperatur bedeutend zu. So erfordert, nach Marchand, 1 Thl. Säure zur Lösung 160 Thle. Wasser von 5° C. Wärme, 86 Thle. von 15° C., 81 Thle. von 20° C., 77 Thle. von 22°,5 C., 73 Thle. von 26° C. und 26 Thle. von 77° C. Die wässerige Lösung ist gelb gefärbt und zwar intensiver, als die trocknen Krystalle; sie reagirt sauer. Wird eine kalt gesättigte wässerige Lösung mit dem gleichen Volumen Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich der grösste Theil der gelösten Säure aus.

Beim Erwärmen schmilzt sie zu einem braungelben Oel, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. In kleinen Mengen vorsichtig erhitzt, lässt sie sich sogar sublimiren. Beim vorsichtigen Erhitzen an der Luft verdampft sie unter Bildung eines dicken gelben, stechend riechenden Rauchs, der sich auf kältere Körper in kleinen gelblichen Nadeln condensirt. Starkes und rasches Erhitzen bewirkt Zersetzung unter Explosion.

Concentrirte warme Schwefelsäure löst sie unverändert, und lässt sie auf Zusatz von Wasser wieder fallen. Auch heisse Salzsäure, Salpetersäure und selbst Königswasser nehmen sie ohne Zersetzung auf; anhaltendes Kochen mit Salpetersäure scheint sie jedoch allmälig zu zerstören. Sie ist ferner in heissem Phenyloxydhydrat auflöslich, und scheidet sich beim Erkalten nicht wieder ab.

Die Trinitrophenylsäure wird direct aus dem Phenyloxydhydrat durch Behandlung mit Salpetersäure erhalten, am besten auf folgende Weise. Man erwärmt eine abgewogene Menge Salpetersäure von 1,33 specif. Gewicht in einer weiten Porzellanschale auf 60° C., entfernt dann die Schale vom Feuer, und tröpfelt langsam rohes Phenyloxydhydrat ein, im Ganzen etwa ein Drittel vom Gewicht der angewandten Salpetersäure. Bei jedem kleinen Zusatz von Phenyloxydhydrat erfolgt eine lebhafte Wärmeentwickelung und starkes Umherspritzen, und die Masse schäumt in Folge der Entwickelung von salpetriger Säure und Kohlensäure auf. Ein Uebersteigen derselben kann durch Zusatz von etwas kalter Salpetersäure vermieden werden. Das Eintragen der kleinen Portionen des Oels muss successiv und nicht eher geschehen, bis die durch das voraufgegangene Eintröpfeln desselben erfolgte heftige Reaction nachgelassen hat. Wenn endlich alles Oel eingetragen ist, versetzt man die Mischung noch mit eben so viel Salpetersäure, als bereits verwandt ist, und erhitzt damit langsam bis zum Sieden. Die erhaltene Lösung wird dann durch mässiges Erhitzen über freiem Feuer, zuletzt im Wasserbade bis zur Syrupconsistenz abgedampft. Bei weiterem Eindampfen entzündet sich die Substanz selbst auf dem Wasserbade leicht.

Das syrupartige Liquidum, ein freie Salpetersäure enthaltendes Gemenge von Trinitrophenylsäure und einem Harz, gesteht beim Erkalten zu einer weichen harzartigen Masse. Dieselbe wird zunächst mit kaltem Wasser abgewaschen, und dann wiederholt mit kochendem Wasser ausgezogen; die heiss filtrirten Abkochungen werden vereinigt, und mit sehr verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 1000 Thle. Wasser) versetzt, welche die Abscheidung von etwas aufgelöstem Harz bewirkt. Aus der davon wieder abgegossenen Lösung krystallisirt dann beim Erkalten die Trinitrophenylsäure aus. Um sie völlig zu reinigen, muss man sie aus heissem Wasser umkrystallisiren, darauf an Ammoniak binden, und auch das Ammoniaksalz noch einige Male auflösen und wieder auskrystallisiren lassen. Aus der kochenden wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes scheidet sich dann nach Zusatz von Salzsäure die Trinitrophenylsäure beim Erkalten in Krystallen ab.

Zur Darstellung dieser Säure kann auch die braune harzartige Masse dienen, welche bei der Bereitung der Dinitrophenylsäure (vergl. S. 415) aus Phenyloxydhydrat und Salpetersäure, im Ammoniak unlöslich zurückbleibt, indem man dieselbe mit Salpetersäure kocht, sowie in gleicher Weise die Dinitrophenylsäure selbst.

Eine verhältnissmässig grosse Ausbeute an obiger Säure, gegen 50 Proc., liefert, nach Stenhouse, das Harz der *Xanthorhoea hastilis*, welches unter den Namen Gelbgummi (*Yellow gum*) oder Acaroidharz von Botanibay zu billigem Preise in den Handel zu haben ist. Mässig starke Salpetersäure greift dies Harz schon in der Kälte an, unter lebhafter Entwickelung von salpetrigsauren Dämpfen, und löst es zuletzt vollständig auf. Diese Lösung ist anfangs dunkelroth, wird aber später, namentlich durch Kochen, schön gelb. Nachdem man durch Abdampfen im Wasserbade den grössten Theil der freien Salpetersäure entfernt hat, erhält man nach dem Erkalten eine Masse feiner gelber Krystalle, der Hauptsache nach Trinitrophenylsäure, mit etwas Oxalsäure und Nitrobenzoësäure (von der Zimmtsäure des Harzes herrührend) gemengt. Die Schwerlöslichkeit des trinitrophenylsauren Kalis gewährt ein einfaches Mittel, sie von diesen Beimengungen zu befreien.

Von denjenigen Stoffen, die durch Behandlung mit Salpetersäure ebenfalls jene Säure geben, sind noch zu nennen: Indigo, Aloë, Seide, Benzoëharz, Perubalsamharz, Salicin, Saligenin, salicylige Säure, Salicylsäure, Phlorizin, Phloretin, Cumarin, Anilin u. a. m.

Die Trinitrophenylsäure wirkt, innerlich genommen, giftig, in Gaben von 1 bis 10 Gran tödtet sie Hunde und Kaninchen in kurzer Zeit unter Betäubung und Convulsionen. In kleinen Dosen gegeben, soll sie gegen intermittirende Fieber sich wirksam erwiesen haben. — Ihr intensiv bitterer Geschmack, den sie auch in verdünnter Lösung besitzt, macht sie geeignet, in der Bierbrauerei als Surrogat des Hopfenbitters zu dienen. Auch soll sie wirklich nicht selten angewandt werden, um dem Biere den bitteren Geschmack zu ertheilen. Wegen ihrer giftigen Eigenschaften

muss dies jedoch als eine unerlaubte und strafbare Fälschung angesehen werden.

Eine ausgedehntere Anwendung findet die Trinitrophenylsäure zum Färben von Seide und Wolle. Wie die meisten thierischen Stoffe färbt sie dieselben gelb, während auffallender Weise Baumwolle und Leinenfaser weiss bleiben, eine Beobachtung, die bei Geweben zur Unterscheidung von thierischer und vegetabilischer Faser dienen kann. Taucht man nämlich ein Stückchen von ungefärbtem gemischten Gespinnst oder Gewebe 6 bis 10 Minuten lang in eine kalte, oder 2 bis 3 Minuten lang in eine 40° C. warme, verdünnte wässerige Lösung der Trinitrophenylsäure, und wäscht hernach gut mit Wasser aus, so lassen sich die einzelnen Fäden von Seide oder Wolle durch ihre gelbe Farbe von den ungefärbten Baumwollen- und Leinenfäden leicht unterscheiden, und sogar da, wo die einzelnen Fäden gemischt sind, kann dies mit Hülfe der Lupe noch erkannt werden.

Verwandlungen der Trinitrophenylsäure. Durch anhaltendes Kochen der Trinitrophenylsäure mit Königswasser, sowie durch Einleiten von Chlorgas in eine heisse wässerige Lösung derselben, ferner durch chlorsaures Kali und Salzsäure, wenn man in eine erhitzte Lösung der Säure in starker Salzsäure chlorsaures Kali einträgt, und durch Destillation ihrer wässerigen Lösung mit Chlorkalk wird sie in Chloranil, $C_{12}Cl_4O_4$, und einen flüchtigen Körper von der Zusammensetzung: $C_2Cl_3NO_4$, welcher den Namen Chlorpikrin erhalten hat, verwandelt, die gewöhnlich neben einander auftreten. Bei der Destillation mit Chlorkalk erhält man vorzugsweise Chlorpikrin, welches mit den Wasserdämpfen als schweres Oel übergeht. — Aehnlich wirken Brom und unterbromigsaurer Kalk, die sie in Bromanil, $C_{12}Br_4O_4$, und Brompikrin, $C_2Br_3NO_4$, verwandeln. — Mit einem Gemenge von Braunstein und Schwefelsäure erwärmt, erleidet sie eine nicht näher geprüfte Zersetzung unter Ausgabe von salpetrigsauren Dämpfen.

Kalium und Natrium, mit Trinitrophenylsäure erwärmt, bewirken Zersetzung unter heftiger Explosion; ähnlich verhält sich Phosphor. — Kochende wässerige Kalilauge entwickelt daraus Ammoniak in reichlicher Menge, wobei die Flüssigkeit braun und undurchsichtig wird. Aus dem nach dem Eindampfen bleibenden Rückstande löst Alkohol ein in gelben nadelförmigen Krystallen anschiessendes Salz auf von noch unbekannter Natur. — Mit Phosphorsuperchlorid soll sie sich beim Erwärmen in Salzsäure, Phosphoroxychlorid und Trinitrophenylchlorid, $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\} Cl$, verwandeln.

Schwefelammonium in alkoholischer Lösung wirkt in der Weise reducirend auf die Trinitrophenylsäure ein, dass sie das eine der drei Atome $NO_4$, in $H_2N$ umwandelt. Das Product ist die Pikraminsäure, Amidinitrophenylsäure (s. d. unten). — Schwefelsaures Eisenoxydul bei Gegenwart von Aetzbaryt oder einem Alkali wirkt ähnlich reducirend,

die Flüssigkeit nimmt eine blutrothe Farbe an und enthält dann das Barytsalz einer nicht näher untersuchten Säure, welche Wöhler, der dieses Verhalten zuerst beobachtete, Hämatinsalpetersäure (von αἷμα, das Blut) genannt hat. Jene Reaction lässt sich zur Erkennung kleiner Mengen der Trinitrophenylsäure benutzen. Es verdient festgestellt zu werden, in welcher Beziehung dieselbe zu der Amidinitrophenylsäure steht. Vermuthlich sind beide identisch.

Die trinitrophenylsauren Salze sind sämmtlich gefärbt, theils roth, theils gelb; die meisten sind in Wasser mit derselben Farbe löslich und krystallisirbar. Die Mehrzahl derselben wird durch Behandlung der freien Säure mit den betreffenden Oxyden oder kohlensauren Salzen dargestellt, aus welchen letzteren sie die Kohlensäure leicht austreibt. Beim Erhitzen verpuffen sie zum Theil sehr heftig, namentlich die der Alkalien und alkalischen Erden, einige auch schon durch einen starken Schlag.

Trinitrophenylsaures Kali, $KO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$, durch Sättigen der heissen Säurelösung mit Kalilauge erhalten, krystallisirt beim Erkalten derselben in gelben glänzenden Nadeln, die bei hinreichender Verdünnung und langsamem Abdampfen oft mehrere Zoll lang anschiessen. Die aus verdünnter Lösung erhaltenen Krystalle erscheinen im reflectirten Lichte bald roth, bald grün. Das Kalisalz ist in kaltem Wasser schwer löslich und erfordert davon nicht weniger als 260 Theile; dagegen bedarf es nur 14 Theile kochendes Wasser zur Lösung, so dass eine siedend heiss gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einem dicken Krystallbrei gesteht. Die Trinitrophenylsäure wird deshalb als Reagens auf Kali benutzt, welches sie selbst aus dem Chlorkalium und Salpeter abscheidet. In Alkohol ist das Salz unlöslich. Beim Erhitzen färbt es sich, ohne weiter verändert zu werden, morgenroth, später schmilzt es und detonirt zuletzt unter Abscheidung von Kohle.

Trinitrophenylsaures Natron, $NaO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$, krystallisirt in goldglänzenden gelben Nadeln und unterscheidet sich von dem Kalisalz besonders durch grössere Löslichkeit in Wasser, von dem es 10 bis 14 Thle. von 15° C. bedarf.

Trinitrophenylsaures Ammoniumoxyd, $H_4NO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$, schiesst in achtseitigen, mit vier Flächen zugespitzten Säulen an, welche dem zwei- und zweigliedrigen System angehören, zuweilen auch in platten Nadeln oder kleinen Schuppen. Die Krystalle sind stark glänzend, gelblich oder röthlich, und spielen im Sonnenlicht mit allen Regenbogenfarben. Es ist leicht löslich in Wasser, aber schwer in Alkohol löslich.

Trinitrophenylsaurer Baryt: $BaO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + 5\,HO$. Aus der durch Kochen der Säurelösung mit kohlensaurem Baryt erhaltenen Lösung krystallisirt das Salz beim Erkalten oder nach dem Abdam-

pfen in gelben, harten, glänzenden, schiefen rectangulären Säulen oder in breiten Blättern. Es ist in Wasser leicht löslich. Im Vacuum über Schwefelsäure verliert es 4 At. Krystallwasser, das fünfte Atom, wahrscheinlich mit etwas Säure, bei 150° C.

Ein in Wasser fast unlösliches, dunkelbraun gefärbtes basisches Barytsalz, wahrscheinlich $2\,BaO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O$, fällt mit etwas kohlensaurem Baryt verunreinigt nieder, wenn die neutrale Verbindung längere Zeit mit schwachem Barytwasser gekocht wird. Es bildet sich ebenfalls durch längeres Erhitzen des trocknen neutralen Salzes auf 350° C., bei welcher Temperatur es noch nicht explodirt, aber etwas Säure verliert. Wird es hernach mit Wasser ausgezogen, so bleibt ein braunes basisches Salz ungelöst zurück.

Trinitrophenylsaurer Strontian, $SrO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O + 5\,HO$, schiesst in harten, gelben, glänzenden Krystallen an, ist leicht in kaltem, noch mehr in heissem Wasser löslich, in kochendem absoluten Alkohol schwer löslich. Bei 100° bis 150° C. verliert es 4 At. Krystallwasser. In höherer Temperatur geht mit dem letzten Wasseratom zugleich Säure fort unter Bildung von basischem Salz.

Trinitrophenylsaurer Kalk, $CaO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O + 5\,HO$, bildet gelbe, platte, vierseitige Nadeln, ist in Wasser leicht löslich und verhält sich beim Erwärmen wie das Strontiansalz.

Trinitrophenylsaure Magnesia, $MgO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O + (5\,HO?)$, krystallisirt aus der wässerigen Lösung in hellgelben platten Nadeln, und ist noch leichter in Wasser löslich als das Kalksalz. Alkohol entzieht ihm Krystallwasser und löst nur wenig davon auf.

Trinitrophenylsaures Manganoxydul, $MnO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O + 8\,HO$, bildet braune Krystalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur 3 At., bei 130° C. noch 4 At. Krystallwasser verlieren, dabei das letzte Wasseratom aber noch zurückhalten.

Trinitrophenylsaures Zinkoxyd: $ZnO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O + 8\,HO$. Die gelben durchsichtigen Krystalle verwittern leicht und verlieren an trockner Luft 3 At., bei 140° C. noch 4 andere Atome Wasser. Es wird dabei braun. Dieses braune Salz schmilzt unter kochendem Wasser zu einer braunen Flüssigkeit, die beim Umrühren unter Wasseraufnahme zu einer gelben Krystallmasse erstarrt. Das letzte Wasseratom geht erst in höherer Temperatur zugleich mit etwas Säure fort. — Frei in der Lichtflamme erhitzt, entzündet es sich und fliegt brennend in der Luft umher unter Ausstossung eines schwarzen Rauchs. — Es ist leicht in Wasser und Alkohol löslich.

Trinitrophenylsaures Kobaltoxydul: $CoO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$ $+ 5\,HO$. Wenn man die durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul in einer siedenden wässerigen Lösung von Trinitrophenylsäure erhaltene Flüssigkeit zur Trockne verdampft und den Rückstand mit siedendem absoluten Alkohol auszieht, so schiesst beim Verdunsten der abfiltrirten Alkohollösung jenes Salz aus. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man gelblich braune Nadeln, die bei 100° C. ihr Krystallwasser verlieren.

Trinitrophenylsaures Nickeloxydul: $NiO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$ $+ 8\,HO$ (und $5\,HO$). Beim langsamen Verdunsten der wässerigen Lösung, die man durch Kochen von kohlensaurem Nickeloxydul mit heisser wässeriger Trinitrophenylsäure erhält, schiesst das Salz mit 8 At. Wasser in grünen, durchsichtigen, glänzenden Krystallen an, unter gleichzeitigem Effloresciren eines gelblich braunen Salzes mit 5 At. Krystallwasser. Das erstere verwittert an der Luft, verliert dabei 3 At. HO und ist dann in das braune Salz verwandelt. Bis 130° C. erhitzt, hält es noch 1 At. Wasser zurück. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Trinitrophenylsaures Bleioxyd: $PbO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + 5\,HO$. Eine mit salpetersaurem Bleioxyd versetzte Lösung von Trinitrophenylsäure liefert beim langsamen Verdampfen jenes Salz in bei reflectirtem Lichte röthlichen, bei durchfallendem gelben Krystallen, die bei 100° C. 4 At. Wasser verlieren. Durch Fällen von überschüssigem trinitrophenylsauren Ammoniak mit salpetersaurem Bleioxyd wird es als gelber, pulveriger Niederschlag erhalten. Es ist in Wasser und wässerigem Alkohol ziemlich löslich. Wird eine heisse Lösung des Ammoniaksalzes im Ueberschuss mit einer schwach sauren heissen Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt, so scheidet sich hernach neutrales Bleioxydsalz mit 1 At. Krystallwasser in braunen Nadeln ab.

Ausser diesem sind noch mehrere andere basische Bleisalze bekannt — Das Salz $2\,PbO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + HO$ fällt in gelben, talkähnlichen Schuppen nieder, wenn das Ammoniaksalz mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, oder wenn eine siedend heisse Lösung der Trinitrophenylsäure in eine siedende Lösung von essigsaurem Bleioxyd getropft wird. — Das Salz $3\,PbO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O + 3\,HO$ scheidet sich als hellgelber Niederschlag ab, wenn das Ammoniaksalz mit schwach angesäuerter Lösung von essigsaurem Bleioxyd versetzt und dann ein wenig Ammoniak hinzugefügt wird. Der Niederschlag wird bei längerem Stehen krystallinisch und verwandelt sich in glänzende, talkartig sich anfühlende Schuppen. Wenn man jene Lösungen kochend mischt, und dann ebenfalls etwas Ammoniak hinzufügt, so fällt das Salz ohne Krystallwasser als gelbrothes, krystallinisches Pulver nieder. Dasselbe ist selbst in siedendem

Wasser fast ganz unlöslich. — Das Salz $5\,PbO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O$ setzt sich als dunkelgelbes, aus mikroskopischen Kryställchen bestehendes Pulver ab, wenn eine heisse Lösung von essigsaurem Bleioxyd durch das einen Ueberschuss von freiem Ammoniak enthaltende Ammoniaksalz der Trinitrophenylsäure versetzt wird.

Trinitrophenylsaures Bleioxyd mit essigsaurem Bleioxyd. Wird eine heisse Lösung des Ammoniaksalzes mit heissem essigsauren Bleioxyd im Ueberschuss versetzt, so krystallisirt aus der von der kleinen Menge des zuerst entstandenen Niederschlags abfiltrirten Flüssigkeit beim Erkalten das Doppelsalz $3\,PbO \cdot 2\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O + PbO \cdot C_4H_3O_3 + 8\,HO$ in hellgelben Blättchen. Durch fortgesetztes Kochen mit Wasser wird es zersetzt, essigsaures Bleioxyd löst sich auf und basisch trinitrophenylsaures Bleioxyd bleibt zurück.

Behandelt man jenes basische Doppelsalz mit Essigsäure, so krystallisirt die neutrale Verbindung $PbO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O + PbO \cdot C_4H_3O_3 + 3\,HO$ in dunklen Blättchen.

Trinitrophenylsaures Kupferoxyd: $CuO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O + 5\,HO$. Die durch Kochen der wässerigen Trinitrophenylsäure mit kohlensaurem Kupferoxyd erhaltene Flüssigkeit hinterlässt nach dem Abdampfen ein Gemenge von basischem und neutralem Salze, aus welchem heisser absoluter Alkohol nur das letztere auszieht. Dasselbe krystallisirt beim Verdampfen dieser Lösung in smaragdgrünen langen Nadeln von obiger Zusammensetzung. Es ist leicht löslich in Wasser, verwittert an der Luft und schmilzt bei 110° C. unter Verlust von 3 At. Wasser zu einer braunen Masse, die erst bei 150° C. die letzten Antheile nebst etwas Säure verliert.

Trinitrophenylsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O$, schiesst aus der Mischung siedend heisser Lösungen von trinitrophenylsaurem Kali und salpetersaurem Quecksilberoxydul, während des Erkaltens, in gelben vierseitigen Säulen an. Es ist sehr schwer löslich in kaltem Wasser, von dem es mehr als 1200 Thle. erfordert.

Trinitrophenylsaures Silberoxyd: $AgO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O + HO$. Dieses im Wasser leicht lösliche Salz krystallisirt in gelben glänzenden Nadeln, wenn man Silberoxyd in wässeriger Säure löst, oder diese mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt und die Lösungen eindampft. Bei 100° C. geht das Krystallwasser fort. Stärker erhitzt, brennt es wie Schiesspulver ruhig ab.

Trinitrophenylsaures Methyloxyd: $C_2H_3O \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O$

(Trinitranisol). Es gleicht in seinen Eigenschaften sehr dem dinitrophenylsauren Methyloxyd (s. d. S. 417), und krystallisirt, in einer Mischung von Alkohol und Aether gelöst, beim freiwilligen Verdunsten des Lösungsmittels in schwach gelb gefärbten, sehr glänzenden Tafeln. Auch Alkohol allein löst es, besonders kochender, in reichlicher Menge auf, und setzt beim Erkalten einen grossen Theil davon wieder ab. In Wasser ist es unlöslich, schmilzt zwischen 58° und 60° C. und lässt sich bei vorsichtigem Erhitzen unverändert sublimiren. Von concentrirter heisser Salpetersäure wird es unverändert aufgenommen, und beim Erkalten krystallinisch wieder ausgeschieden. Auch concentrirte Schwefelsäure löst es bei gelinder Wärme auf, ohne es zu zersetzen. Das trinitrophenylsaure Methyloxyd ist isomer mit der Chrysanisinsäure, $HO . C_{14} \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O$, oder $HO . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \\ C_2H_3 \end{matrix} \right\} O$, welche sich mit jenem zugleich aus der Anisylsäure oder Nitranisylsäure durch Kochen mit rauchender Salpetersäure bildet und die entweder der Trinitrophenylsäure homolog, wie die erste Formel ausdrückt, oder eine Trinitrophenylsäure ist, welche 1 At. Wasserstoff des Radicals durch 1 At. Methyl substituirt enthält.

Es bildet sich durch Behandlung von phenylsaurem, nitro- und dinitrophenylsaurem Methyloxyd mit einer Mischung von gleichen Theilen rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, ferner unter gleichzeitiger Kohlensäureentwickelung, wenn man 1 Thl. Anisylsäure mit 15 Thln. jener Säuremischung gelinde erwärmt. Man hört auf zu erhitzen, sobald die Flüssigkeit sich zu trüben beginnt. Sich selbst überlassen, scheiden sich alsdann zwei Schichten, deren obere ölige beim Erkalten fest wird. Giesst man darauf die gesammte Masse in viel Wasser, so sammelt sich das trinitrophenylsaure Methyloxyd auf dem Boden als ein schweres Oel an, welches schnell zu einer harten, hellgelben Masse erstarrt. Durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird es vollends gereinigt. Letztere Bildungsweise lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{HO . C_{16}H_7O_5}_{\text{Anisylsäure}} + 3\,NO_5 = \underbrace{C_2H_3O . C_{12} \left\{ \begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix} \right\} O}_{\text{trinitrophenylsaures Methyloxyd.}} + 2\,CO_2 + 3\,HO.$$

Das trinitrophenylsaure Methyloxyd wird durch verdünnte Kalilauge und concentrirte Ammoniakflüssigkeit selbst beim Kochen nicht verändert. Aber eine mässig concentrirte Kalilauge färbt es augenblicklich dunkel rothbraun und bewirkt nach kurze Zeit fortgesetztem Kochen eine vollständige Zersetzung in trinitrophenylsaures Kali und wahrscheinlich Methyloxydhydrat. Cahours, welcher jenes Verhalten beobachtete, giebt an, das die an das Kali gebundene Säure zwar gleiche

Zusammensetzung mit der Trinitrophenylsäure habe, aber in mehreren ihrer Eigenschaften, Krystallform, Schmelzpunkt, Löslichkeit und den äusseren Eigenschaften einiger Salze sich von ihr verschieden zeige. Er hält sie deshalb für eine besondere Säure, die er Pikranissäure nennt. Wenn man jedoch erwägt, wie wenig wahrscheinlich es ist, dass aus dem trinitrophenylsauren Methyloxyd durch Behandlung mit Kali eine andere Säure als die Trinitrophenylsäure abgeschieden werde, und dass früher in ganz gleicher Weise auch Schunk's Chrysolepinsäure auf Grund ähnlicher Differenzen in den Eigenschaften für eine von der Trinitrophenylsäure verschiedene Säure gehalten wurde, so erscheint es wohl erlaubt, das Resultat späterer Versuche zu anticipiren, und hier die Pikranissäure mit der Trinitrophenylsäure zu identificiren.

Analog dem nitro- und dinitrophenylsauren Methyloxyd wird das trinitrophenylsaure Methyloxyd durch alkoholische Lösung von Schwefelammonium in Dinitranisidin: $C_{14}H_7(NO_4)_2NO_2$, verwandelt.

Trinitrophenylsaures Aethyloxyd hat Mitscherlich durch mehrstündiges Kochen einer mit etwas Schwefelsäure versetzten Auflösung von Trinitrophenylsäure in absolutem Alkohol erhalten, in einem Kolben, dessen Hals durch eine weite Glasröhre mit dem unteren Ende eines schräg stehenden Kühlapparates verbunden ist, so dass die Alkoholdämpfe condensirt wieder zurückfliessen. Auf Zusatz von Ammoniak und Wasser scheidet sich jene Verbindung in gelben Blättchen von bitterem Gaschmack ab. Sie ist in Wasser unlöslich und wird auch von kaltem Alkohol wenig aufgenommen; kochender Alkohol löst sie leichter auf. Dieselbe schmilzt bei 94° C. und siedet unter Zersetzung bei 300° C.

## Nitrodichlorphenylsäure.

Zusammensetzung: $HO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_2\\NO_4\end{matrix}\right\}O$. — Sie krystallisirt in gelben, schiefen, rhombischen Säulen, die sich wenig in Wasser, ziemlich leicht in kochendem Alkohol und Aether lösen. In einer Glasröhre schwach erhitzt, verpufft sie unter schwacher Feuererscheinung.

Sie entsteht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dichlorphenylsäure. Laurent und Delbos haben geradezu das durch Behandlung des rohen Phenyloxydhydrats mit Chlorgas erhaltene Gemenge von Dichlor- und Trichlorphenylsäure mit Salpetersäure erhitzt, das Product mit wenig Wasser gewaschen und dann mit Ammoniak neutralisirt. Um das Ammoniaksalz von beigemengter brauner Materie zu befreien, soll man es mit Wasser kochen, und filtriren. Aus dem Filtrat scheidet sich dann auf Zusatz von Salpetersäure die Nitrodichlorphenylsäure krystallinisch ab; sie wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten.

Von ihren Salzen sind nur das Kali- und Ammoniumoxydsalz dargestellt.

Das nitrodichlorphenylsaure Kali, $KO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_2\\NO_4\end{matrix}\right\}O$, krystallisirt in gelben Blättchen, die bei auffallendem Lichte, je nachdem sie unter dem einen oder dem anderen Winkel betrachtet werden, gelb oder carmoisinroth erscheinen.

Das nitrodichlorphenylsaure Ammoniumoxyd, $H_4NO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_2\\NO_4\end{matrix}\right\}O$, bildet orangerothe Nadeln, welche sich bei vorsichtigem Erhitzen zum Theil unzersetzt sublimiren.

## Bromdinitrophenylsäure.

Syn. Nitrobromphenissäure. — Von Laurent 1841 dargestellt.

Zusammensetzung: $HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\Br\end{matrix}\right\}O$. — Sie krystallisirt aus ätherischer Lösung in schwefelgelben, glänzenden, durchsichtigen, rhombischen Säulen, aus heisser alkoholischer und wässeriger Lösung in gelben Nadeln. Sie ist geruchlos, in kochendem Wasser nur wenig löslich, in kaltem fast unlöslich. Auch warme, concentrirte Schwefelsäure nimmt sie auf und lässt sie beim Erkalten wieder auskrystallisiren. Beim Kochen mit Schwefelsäure wird sie zersetzt. Sie färbt die Haut gelb.

Diese Säure entsteht, nach Laurent, aus der Dinitrophenylsäure, wenn man sie mit Brom übergiesst und einige Minuten lang erhitzt; die erhaltene Auflösung gesteht dann beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Dieselbe wird zuerst mit etwas Alkohol gewaschen, und darauf in siedendem Aether gelöst. Lässt man diese Lösung in einem mit Papier bedeckten hohen Becherglase langsam verdunsten, so schiesst die Säure in regelmässigen Krystallen an.

Von kochender Salpetersäure wird sie in Trinitrophenylsäure verwandelt. Chlor wirkt selbst in der Wärme nur wenig darauf ein. In wässeriger Lösung mit schwefelsaurem Eisenoxydul und Barytwasser versetzt, färbt sie sich wie die Trinitrophenylsäure blutroth.

Wie die freie Säure haben auch ihre Salze grosse Aehnlichkeit mit der Trinitrophenylsäure und ihren Verbindungen. Dieselben sind meist in Wasser löslich, gelb, gelbroth oder roth gefärbt, und krystallisirbar; sie verpuffen beim Erhitzen oft unter Lichtentwickelung, jedoch nicht so heftig, wie die trinitrophenylsauren Salze. Sie werden durch Behandeln der Säure mit den Oxyden oder kohlensauren Metalloxyden leicht erhalten. Durch stärkere Säuren wird die Bromdinitrophenylsäure daraus gefällt.

Das bromdinitrophenylsaure Kali krystallisirt in gelben, seideglänzenden, in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslichen Blättchen.

Bromdinitrophenylsaures Ammoniumoxyd, $H_4NO$.

$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\Br\end{matrix}\right\}O + 4HO$, schiesst in gelben, achtseitigen Nadeln an, verliert bei 100° C. sein Krystallwasser nicht vollständig; stärker erhitzt sublimirt das Salz selbst, grösstentheils unzersetzt, in glänzenden Nadeln.

Bromdinitrophenylsaurer Baryt, $BaO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\Br\end{matrix}\right\}O +$ 4 HO, bildet dunkelgelbe Nadeln, die bei 100° C. das Krystallwasser vollständig verlieren und dann scharlachroth werden.

Das Kalksalz krystallisirt in gelben seideglänzenden Blättchen. Auf frisch getrocknetes warmes Papier gelegt und im Vacuum werden dieselben unter Wasserverlust scharlachroth.

Bromdinitrophenylsaures Bleioxyd. Die neutrale Verbindung ist noch nicht dargestellt, sondern nur zwei basische Salze.

In einer verdünnten kochenden Lösung von essigsaurem Bleioxyd erzeugt eine ebenfalls heisse verdünnte Lösung des Ammoniaksalzes sogleich einen pomeranzengelben Niederschlag von der Zusammensetzung: $4PbO.3C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\Br\end{matrix}\right\}O$, und wenn man alsdann nach einigen Secunden die darüber stehende klare Flüssigkeit abgiesst, so krystallisirt daraus während des Erkaltens das Salz: $2PbO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\2NO_4\\Br\end{matrix}\right\}O + 2HO$, in blassgelben, seideglänzenden Nadeln, deren Krystallwasser bei 100° C. entweicht.

Bromdinitrophenylsaures Ammoniak bewirkt in den Lösungen der Salze von Kadmiumoxyd, Kobalt- und Nickeloxydul, sowie von Kupferoxyd erst nach Zusatz von freiem Ammoniak einen Niederschlag.

Das Silbersalz scheidet sich beim Vermischen der Ammoniakverbindung mit salpetersaurem Silberoxyd als gelber durchscheinender Niederschlag ab. Aus sehr verdünnten Lösungen erfolgt die Abscheidung erst allmälig und dann in zähen Fäden.

## Aminitrophenylsäure.

Zusammensetzung: $HO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\NO_4\\H_2N\end{matrix}\right\}O + 2HO$. — Diese in kaltem Wasser wenig, in kochendem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich lösliche Säure krystallisirt in braunschwarzen Nadeln, deren Pulver gelb erscheint, und die bei 100° bis 110° C. 2 At. Krystallwasser verlieren. — Sie bildet sich, nach Laurent und Gerhardt, wenn man eine Lösung von dinitrophenylsaurem Ammoniak mit Schwefelammonium (in wässeriger Lösung?) gelinde erhitzt. Nach einigen Augenblicken er-

folgt eine lebhafte Reaction; die Flüssigkeit färbt sich intensiv dunkel, beinahe schwarz, und setzt beim Erkalten grosse, braunschwarze Nadeln ab (von gebildetem aminitrophenylsaurem Ammoniak?). Um dieselben zu reinigen, versetzt man die Flüssigkeit mit so viel Essigsäure, als zur Zersetzung des überschüssigen Schwefelammoniums eben hinreicht, kocht alsdann dieselbe auf und filtrirt. Was dann aus dem Filtrat sich krystallinisch abscheidet, wird wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt, und liefert zuletzt die reine Säure von obiger Zusammensetzung. Die von Laurent und Gerhardt gemachte Beobachtung, dass aus der durch Auflösen der Säure in Ammoniak erhaltenen dunkelrothen Flüssigkeit beim Abdampfen alles Ammoniak entweicht und dann nur die Säure auskrystallisirt, macht es erklärlich, weshalb das nach der beschriebenen Darstellungsweise gewonnene Product nicht aminitrophenylsaures Ammoniak, sondern Aminitrophenylsäure ist. Die aus der erwärmten Mischung von dinitrophenylsaurem Ammoniak und Schwefelammonium zuerst sich abscheidenden grossen braunschwarzen Nadeln sind aller Wahrscheinlichkeit nach das Ammoniaksalz der neuen Säure, woraus dann durch das wiederholte Umkrystallisiren das Ammoniak allmälig vollständig entweicht.

Von den Salzen der Aminitrophenylsäure sind nur das Kali- und Silbersalz genauer untersucht. In sehr auffallender Weise unterscheiden sich dieselben von den auf gleiche Weise dargestellten Salzen sowohl der Dinitrophenylsäure, wie auch der Amidinitrophenylsäure dadurch, dass dieselben saure Salze sind, ein Umstand, welcher Laurent und Gerhardt veranlasst hat, das Atomgewicht der Säure doppelt so hoch anzunehmen, als die obige Formel ausdrückt. Dieses abnorme Verhalten lässt eine Wiederholung jener Versuche wünschenswerth erscheinen.

Aminitrophenylsaures Kali: $KO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O + HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O$. Die Säure löst sich in wässeriger Kalilauge mit tief braunrother Farbe auf, und beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet sich das Kalisalz von der angegebenen Zusammensetzung in kleinen dunkelrothen, warzenförmigen Krystallen aus.

Aminitrophenylsaures Silberoxyd, $AgO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O + HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_3 \\ NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O$, fällt beim Vermischen der ammoniakalischen Lösung der Säure mit salpetersaurem Silberoxyd als dunkel gelbbrauner Körper, aus den heissen Auflösungen in Krystallflittern nieder.

Das auf dieselbe Weise dargestellte Barytsalz bildet schöne roth-

braune, wenig im Wasser lösliche Nadeln; das Kalksalz fällt erst nach einiger Zeit in Nadeln nieder. Das Kupfersalz ist ein gelblich grüner, das Bleisalz ein rothbrauner Niederschlag.

## Amidinitrophenylsäure.

Syn.: Pikraminsäure. — Von Gerhardt 1853 entdeckt.

Zusammensetzung: $HO . C_{12}H_4N_3O_9 = HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O$. — Diese interessante Verbindung, welche sich als Trinitrophenylsäure betrachten lässt, in deren Radical 1 At. Untersalpetersäure durch 1 At. Amid substituirt ist, wird durch den gewöhnlichen Reductionsprocess unmittelbar aus dieser erhalten, wenn man eine kalte concentrirte Lösung derselben in Alkohol mit Ammoniak und hierauf mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Die Flüssigkeit färbt sich dabei intensiv roth, und setzt das Ammoniaksalz der gebildeten Säure als eine dunkelrothe krystallinische Masse ab. Beim Abdestilliren des Alkohols scheidet sich Schwefel in reichlicher Menge und dann nach dem Erkalten noch mehr von jenem rothen Ammoniaksalz aus. Wird dasselbe in kochendem Wasser gelöst, und darauf die heiss filtrirte Flüssigkeit mit Essigsäure versetzt, so scheidet sich nach kurzer Zeit die Amidinitrophenylsäure in granatrothen, glänzenden Nadeln aus:

$$\underbrace{HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O}_{\text{Trinitrophenylsäure}} + 6\,HS = \underbrace{HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O}_{\text{Amidinitrophenylsäure}} + 4\,HO + 6\,S.$$

Sie besitzt einen schwach bitteren Geschmack, ist selbst in kochendem Wasser nur wenig löslich, aber leicht löslich in Alkohol und Aether. Aus der Aetherlösung krystallisirt sie in gut ausgebildeten Rhomboëdern. Ihre Lösungen erscheinen selbst bei starker Verdünnung intensiv gefärbt. Bei der alkoholischen Lösung wird die Intensität der Farbe durch Zusatz von einem Tropfen Ammoniak beträchtlich erhöht. Die Krystalle schmelzen bei 165° C. Stärker erhitzt erfolgt Zersetzung, wobei sich neben anderen Producten Cyanammonium bildet. Auf glühende Kohlen geworfen, verbrennen sie mit Lebhaftigkeit.

Von concentrirter Schwefelsäure und Salzsäure wird sie mit rother Farbe unverändert aufgelöst, und aus der mit Wasser verdünnten Lösung durch Zutröpfeln von Ammoniak wieder ausgeschieden. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt sie unter Entbindung von salpetrigsauren Dämpfen in Trinitrophenylsäure.

Die Amidinitrophenylsäure verbindet sich leicht mit Basen und giebt zum Theil lösliche, gut krystallisirende Salze.

Amidinitrophenylsaures Kali, $KO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 2\,NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O$, krystalli-

sirt in rothen, durchsichtigen, verlängerten rhombischen Tafeln, welche in Wasser ziemlich, in Alkohol wenig löslich sind, und sich in ziemlich hoher Temperatur unter schwacher Verpuffung zersetzen.

Amidinitrophenylsaures Ammoniumoxyd, $H_4NO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 2NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O$, entsteht unmittelbar aus der Trinitrophenylsäure durch Einwirkung von Schwefelammonium, oder durch Auflösen der reinen Amidinitrophenylsäure in überschüssigem Ammoniak. Es ist in Wasser und Alkohol löslich und krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in dunkel orangerothen Rhomboëdern; die alkoholische Lösung ist intensiv roth gefärbt. Die wässerige Lösung wird durch anhaltendes Kochen zersetzt, wobei sich ein braunes Pulver abscheidet. Das trockne Salz hält sich bei 100° C. unverändert, bei 135° C. verwittert es unter Verlust von Ammoniak und bei 165° C. schmilzt es. Bei noch höherer Temperatur tritt völlige Zersetzung ein.

Amidinitrophenylsaurer Baryt, $BaO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 2NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O$, scheidet sich aus einer mit gelöstem salpetersauren Baryt versetzten, heissen Lösung des Ammoniaksalzes, während des Erkaltens, in rothen glänzenden Nadeln aus. Es ist in Wasser und Alkohol kaum löslich, und lässt sich ohne Veränderung bis 200° C. erhitzen.

Amidinitrophenylsaures Kupferoxyd, $CuO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 2NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O$, wird durch Fällen des Kalisalzes mit schwefelsaurem Kupferoxyd als gelblich grüner, amorpher Niederschlag erhalten, welcher im Wasser und Alkohol unlöslich ist, beim Erhitzen schwach detonirt.

Amidinitrophenylsaures Silberoxyd, $AgO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 2NO_4 \\ H_2N \end{matrix}\right\}O$, fällt beim Vermischen des gelösten Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als amorphes rothes Pulver nieder, welches weder in kaltem Wasser, noch in Alkohol löslich ist, beim Kochen mit Wasser aber zersetzt wird mit Hinterlassung eines unlöslichen Rückstandes. Es schwärzt sich an der Luft, färbt sich beim Erhitzen auf 140° C. dunkel und schmilzt bei 165° C.

Das Bleisalz fällt aus der alkoholischen Lösung des Ammoniaksalzes auf Zusatz von essigsaurem Bleioxyd als orangefarbenes Pulver nieder; es ist in Alkohol unlöslich, in Wasser löslich. — Das Quecksilberoxydsalz ist ein amorphes Pulver von der Farbe des Eisenoxydhydrats.

## Phenylchlorür.

Zusammensetzung: $(C_{12}H_5)Cl$. — Es ist ein farbloses, leicht

bewegliches Liquidum von angenehmem, an den des Bittermandelöls erinnerndem Geruch, in Wasser und Ammoniak unlöslich, mit Alkohol und Aether leicht mischbar, siedet bei 136° C.

Dasselbe entsteht durch Zersetzung des Phenyloxydhydrats mittelst Phosphorperchlorid. Beide wirken unmittelbar auf einander unter Bildung von salzsauren Dämpfen und eines flüssigen Körpers, welcher aus einem Gemenge von Phenylchlorür und phosphorsaurem Phenyloxyd besteht, ausserdem auch noch Phosphoroxydchlorid enthält. Wird dies Gemenge für sich destillirt, so geht zuerst Phenylchlorür nebst Phosphoroxychlorid über, und das viel weniger flüchtige phosphorsaure Phenyloxyd bleibt zurück. Durch Behandlung des Destillats mit Wasser wird das Phosphoroxychlorid zerstört und das Phenylchlorür dann leicht rein erhalten. Jene Bildungsweise erhält durch nachstehende Gleichung einen einfachen Ausdruck: $5\,(C_{12}H_5O \, . \, HO) + 2\,PCl_5 = 3\,C_{12}H_5O \, . \, PO_5 + 2\,C_{12}H_5Cl + 5\,HCl + P\left\{\begin{matrix}O_2\\Cl_3\end{matrix}\right.$.

Durch kochende Kalilauge wird, wie es scheint, das Phenylchlorür zersetzt. Mit festem Phenyloxyd-Natron behandelt, giebt es Chlornatrium und vermuthlich Phenyloxyd.

Das Phenyljodür wird auf ähnliche Weise wie das Chlorür dargestellt, und ist eine bei 190° C. siedende Flüssigkeit.

## Phenylcyanür.

Syn.: Benzonitril. — Von Fehling 1844 entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{14}H_5N = (C_{12}H_5)\,C_2N$. — Es ist ein klares farbloses Liquidum von brennendem Geschmack und sehr angenehmem, dem Bittermandelöl so ähnlichem Geruch, dass beide durch den Geruch schwierig von einander zu unterscheiden sind. Es löst sich in kaltem Wasser nur wenig auf, theilt demselben jedoch seinen Geruch mit. Von kochendem Wasser bedarf es etwa 100 Theile zur Lösung; beim Erkalten derselben scheidet es sich in Oeltropfen wieder ab. Mit Alkohol und Aether ist es in allen Verhältnissen mischbar. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,0073 bei 15° C. und es ist demnach nur wenig schwerer als Wasser. Da es sich beim Erwärmen stärker ausdehnt als letzteres, so beobachtet man, dass es auf heissem Wasser schwimmt. Es siedet bei 191° C., ist entzündlich, und brennt mit leuchtender russender Flamme. Seine Dampfdichte beträgt 3,61.

Die Darstellung dieser interessanten Verbindung gelingt auf verschiedene Weise, am einfachsten, nach Fehling, durch wiederholte Destillation von krystallisirtem benzoësauren Ammoniumoxyd, welches sich dabei jedoch immer nur partiell in Wasser und Phenylcyanür zerlegt:

$$\underbrace{H_4NO \, . \, (C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3}_{\text{benzoësaures Ammoniumoxyd}} = 4\,HO + \underbrace{(C_{12}H_5)\,C_2N}_{\text{Phenylcyanür.}}$$

Wenn man jenes Salz in einer Retorte erhitzt, so schmilzt es zuerst in seinem Krystallwasser; darauf folgt eine reichliche Entbindung von freiem Ammoniak, während sich im Retortenhals ein aus Benzoësäure und benzoësaurem Ammoniak bestehendes Sublimat absetzt, und zuletzt, etwa nach einer Stunde, gehen mit Wasser Oeltropfen in die Vorlage über, welche unreines Phenylcyanür sind. Man erhält mehr davon, wenn man die ganze in der Vorlage und dem Retortenhals condensirte feste Masse in Wasser löst und die mit festem kohlensauren Ammoniak neutralisirte Lösung aus der Retorte nochmals destillirt. Mit den Wasserdämpfen geht dann das schon vorhin gebildete Phenylcyanür zuerst über. Den Rückstand bringt man darauf zur Trockne, sublimirt aufs Neue und wiederholt die ganze Operation viele Male. Aus 12 Unzen Benzoësäure kann man durch diese freilich etwas langwierige Operation in mehreren Tagen einige Unzen unreines Phenylcyanür erhalten. — Um dasselbe zu reinigen, wird es mit schwach salzsäurehaltigem Wasser geschüttelt, dann noch einige Male mit warmem Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich rectificirt.

Nach demselben Verfahren kann man das Phenylcyanür auch aus dem Benzamid: $(C_{12}H_5)^\frown C_2, O_2(H_2N) = (C_{12}H_5)C_2N + 2HO$ gewinnen; oder auch, wenn man die Dämpfe von benzoësaurem Ammoniumoxyd oder Benzamid über erhitzten Baryt leitet, wobei dieser rothglühend wird. — Auch andere, durch ihre Verwandtschaft zum Wasser viel weniger hervorragende Körper entziehen dem Benzamid beim Erhitzen die Elemente von 2 At. Wasser unter Bildung von Phenylcyanür, z. B. die wasserfreie Benzoësäure, nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{(C_{12}H_5)^\frown C_2, O_2(H_2N)}_{\text{Benzamid}} + \underbrace{2[(C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3]}_{\text{wasserfreie Benzoës.}} = \underbrace{(C_{12}H_5)C_2N}_{\text{Phenylcyanür}}$$

$$+ \underbrace{2[HO\,.\,(C_{12}H_5)C_2, O_3]}_{\text{Benzoësäurehydrat.}}$$

In ziemlich ansehnlicher Menge tritt das Phenylcyanür, nach von Uslar's und Limpricht's Beobachtung bei der trocknen Destillation von Hippursäure auf. Erhitzt man dieselbe in einer mit eingesenktem Thermometer versehenen Retorte, so erfolgt bei ohngefähr 130° C. Schmelzung derselben; bei 210° C. zeigt sich im Halse ein geringer Anflug von Benzoësäure und bei 240° C. geräth die Masse ins Sieden. Die sich hierbei verflüchtigenden Producte sind unreine, schwach roth gefärbte Benzoësäure und Phenylcyanür nebst Spuren von Blausäure.

In seinem Verhalten gegen heisse Kalilauge und verdünnte starke Säuren zeigt sich das Phenylcyanür den anderen organischen Cyanüren, z. B. dem Aethylcyanür, ganz analog. Indem es beim Erhitzen mit diesem die Elemente des Wassers assimilirt, verwandelt es sich in Benzoësäure und Ammoniak: $(C_{12}H_5)C_2N + KO\,.\,3HO = KO\,.\,(C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3 + H_3N$. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, das Cyan des Phenyl-

cyanürs direct gegen Sauerstoff, Chlor und andere Elemente auszutauschen. — **Kalium** und **Natrium** scheiden Cyan daraus ab, unter Bildung von anderen Producten. Wenn man es mit Kalium in einer hermetisch verschlossenen Glasröhre erhitzt, so nimmt es, nach **Binglay**, zuerst eine schön carminrothe Farbe an, und bei 240° C. bilden sich nadelförmige Krystalle. Aus dem erkalteten Producte zieht Wasser Cyankalium aus, und das ungelöst Bleibende giebt bei nachheriger Destillation ein schön grün gefärbtes Oel, welches schwach nach Phenyloxydhydrat riecht, und aus dem sich hernach wieder jene Krystalle aussondern. Diese lassen sich durch Behandeln mit Alkohol und Aether, und durch Sublimation reinigen, sind jedoch noch nicht näher untersucht. Möglicher Weise sind sie das noch unbekannte Phenyl. — **Rauchende Salpetersäure** verwandelt das Phenylcyanür in Nitrophenylcyanür.

Wird eine schwach ammoniakalische Auflösung des Phenylcyanürs in Alkohol mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so färbt sich dieselbe dunkelgelb, und wenn man sie bis zu einem Viertel ihres Volumens eingedampft hat, so scheidet sich hernach auf Zusatz von Wasser eine schwefelgelbe Substanz in Flocken aus, welche in kochendem Wasser vollkommen auflöslich ist und beim langsamen Erkalten in schwefelgelben Nadeln anschiesst. Diese von **Cahours** entdeckte Verbindung enthält die Elemente von 1 At. Phenylcyanür + 2 At. Schwefelwasserstoff, und lässt sich demnach als eine Verbindung beider ansehen $= (C_{12}H_5)\,C_2N + 2\,HS$. Man könnte sie auch als Benzamid $(C_{12}H_5)\,C_2,\ O_2(H_2N)$ betrachten, dessen beide Sauerstoffatome durch 2 At. Schwefel ersetzt sind $= (C_{12}H_5)^\frown C_2,\ S_2(H_2N)$. — Von Quecksilberoxyd wird sie beim Erhitzen in Schwefelquecksilber und Phenylcyanür verwandelt. Kalium zerlegt sie unter Bildung von Schwefelkalium und Cyankalium.

**Nitrophenylcyanür** (**Nitrobenzonitril**), $\left(C_{12}\begin{Bmatrix}H_4\\NO_4\end{Bmatrix}\right)^\frown C_2N$, ist das schon erwähnte Substitutionsproduct des Phenylcyanürs, welches durch gelindes Erwärmen des letzteren mit rauchender Salpetersäure entsteht, wobei vollständige Auflösung erfolgt. Es ist hierbei für das Gelingen der Darstellung von grosser Wichtigkeit, dass die Einwirkung nicht zu lange dauere, da sonst weitere Zersetzungsproducte gebildet werden. Auf nachherigen Zusatz von Wasser fällt dann das Nitrophenylcyanür als fester weisser Körper nieder. Dasselbe ist in concentrirten Säuren löslich, und durch Wasser wieder daraus fällbar. Auch heisses Wasser löst es in beträchtlicher Menge, und setzt es beim Erkalten in kleinen, weissen seideglänzenden Nadeln ab. Beim Erhitzen zerfällt es unter Bildung eines stark zum Husten reizenden Dampfes und mit Hinterlassung von Kohle. Durch Kochen mit verdünnten Säuren oder mit Kalilauge wird es, analog dem Phenylcyanür, in Nitrobenzoësäure und Ammoniak zerlegt. — Es ist bemerkenswerth, dass sich jene Verbindung nicht, wie die zuerst beschriebene Bildungsweise des Phenylcyanürs vermuthen lässt, durch Destillation von nitrobenzoësaurem Ammo-

niumoxyd erzeugt; man erhält hierbei als Zersetzungsproduct nur Nitrobenzamid.

## Phenylwasserstoff.

Syn.: Benzol, Benzin. Diese Verbindung ist im Jahre 1825 von Faraday im Oel von comprimirtem Oelgas beobachtet, später von Mitscherlich als Zersetzungsproduct der Benzoësäure entdeckt. — Statt der rationellen Bezeichnung Phenylwasserstoff werde ich mich im Nachfolgenden meist des kürzeren Namens Benzol bedienen, der sich auch in der chemischen Sprache bereits das Bürgerrecht erworben hat.

Zusammensetzung: $C_{12}H_6 = (C_{12}H_5)H$. — Das Benzol ist eine klare farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem, charakteristischem Geruch, welche bei $0^0$ fest wird, und zwar in prächtigen gekreuzten Blättchen von vollkommener Durchsichtigkeit krystallisirt, die sich zu farrenkrautähnlichen Massen vereinigen, mit zahlreichen, im rechten Winkel auf der ursprünglichen Axe stehenden Aesten. Die Krystalle schmelzen erst wieder bei $+ 5^0$C. Es ist in Wasser beinahe unlöslich, mit Alkohol und Aether sehr leicht mischbar, und ist andererseits selbst ein vorzügliches Lösungsmittel für verschiedene Substanzen: fette Oele, Wachs, Kautschuk, Gutta Percha u. a. Sein specifisches Gewicht beträgt 0,899, seine Dampfdichte 2,6. Es siedet constant bei $80,4^0$ C., ist sehr leicht entzündlich und brennt mit stark leuchtender Flamme.

Wie der Methylwasserstoff gehört auch der Phenylwasserstoff zu denjenigen Verbindungen, welche unter den Producten der trocknen Destillation kohlenstoffreicher Körper fast nie fehlen. In reichlicher Menge bildet sich dieser Kohlenwasserstoff bei der Leuchtgasfabrikation aus Steinkohlen, und ist dann neben vielen anderen Producten in dem flüssigen Theeröl enthalten. Durch oft wiederholte Rectification desselben, wobei man immer die flüchtigeren Producte gesondert auffängt, wird es von ziemlicher Reinheit erhalten. Ein solches Product, welches gegenwärtig unter dem Namen Photogen als Leuchtmaterial Anwendung findet, wird fabrikmässig gewonnen, und ist zu mässigem Preise in dem Handel zu haben; es dient am besten zur Darstellung des reinen Benzols. Zu diesem Zwecke muss man dasselbe durch öfteres Schütteln zuerst mit starker Kalilauge, dann mit Schwefelsäure, und zuletzt mit reinem Wasser von den beigemengten Säuren (Phenylsäure) und Basen (Anilin und andere) befreien. Man entfernt hierdurch zugleich eine harzartige Substanz, durch welche sich ein sonst farbloses Benzol nach längerem Stehen bräunt. Das hernach durch Aetzkalk oder Chlorcalcium wieder entwässerte Product ist nun mit eingesenktem Thermometer wiederholt der fractionirten Destillation zu unterwerfen, bis man ein zwischen $80^0$ und $85^0$C. siedendes Gemisch von Benzol mit etwas Toluol erhält. Da ersteres die dem letzteren abgehende Eigenschaft besitzt, unter $0^0$ zu erstarren, so lässt man dasselbe bei starker Kälte ausfrieren, giesst den flüssig gebliebenen Theil ab, presst dann die Krystallmasse in der Kälte

zwischen Fliesspapier rasch aus, lässt sie hernach wieder zerfliessen und wiederholt die Operation, wenn das Product noch keine constante Siedetemperatur hat, noch einmal. Es ist leicht, sich auf obige Weise grosse Quantitäten reines Benzol zu bereiten. Die den Siedepunkt des käuflichen unreinen Benzols erhöhenden Stoffe sind meist dem Benzol ähnliche und homologe Verbindungen, Toluol, Xylol, Cumol u. a., die sich ebenfalls durch vielfache fractionirte Destillationen trennen und rein darstellen lassen.

In Folge der Flüchtigkeit des Benzols enthält das bei der Leuchtgasfabrikation gewonnene Gasgemenge immer eine kleine Menge davon in Dampfform aufgelöst, welche sich durch starken Druck in flüssiger Form, sowie durch starke Kälte in fester Gestalt daraus abscheidet. Daher kommt es, dass die eisernen Gasleitungsröhren der Leuchtgasfabriken, da wo sie nicht tief genug in den Boden gelegt werden können (z. B. wo sie dicht unter dem Pflaster einer Brücke hinlaufen), im strengen Winter sich nicht selten verstopfen. In diesen Fällen lässt sich das krystallisirte Benzol am besten durch Einspritzen von starkem Alkohol auflösen.

Wir haben S. 274 gesehen, dass sich die Essigsäure beim Erhitzen mit Natron-Kalk geradeauf in Methylwasserstoff und Kohlensäure spaltet. Man darf hiernach vermuthen, dass wenn es eine Säure giebt, welche zu dem Phenylwasserstoff in der nämlichen Beziehung steht, wie die Essigsäure zum Methylwasserstoff, dieselbe bei gleicher Behandlung jenen Kohlenwasserstoff liefert. Eine solche Säure kennen wir in der Benzoësäure: $HO . (C_{12}H_5)^\frown C_2, O_3$. In der That zerfällt die Benzoësäure, wie Mitscherlich schon vor langer Zeit beobachtet hat, in Benzol und Kohlensäure, wenn man sie mit der dreifachen Gewichtsmenge Kalkhydrat oder besser mit Natron-Kalk, innig gemengt, in einer Retorte über freiem Feuer erhitzt. Die Kohlensäure bleibt hierbei mit dem Kalk oder Natron verbunden, und das Benzol destillirt mit Wasserdämpfen in die abzukühlende Vorlage über. Durch Schütteln mit reinem Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification wird es rein erhalten. Gewöhnlich ist die so bereitete Verbindung noch mit etwas Naphtalin verunreinigt, welches durch secundäre Zersetzung des Benzols entsteht, da, wo die Dämpfe desselben mit den zuletzt glühend heissen Wänden der Retorte in Berührung kommen. — Uebrigens bedarf es zur Bildung von Benzol aus Benzoësäure nicht nothwendig der Gegenwart einer alkalischen Basis; dasselbe entsteht auch dann, obwohl weniger rein und in viel geringerer Menge, wenn man die Dämpfe der Benzoësäure durch eine mit Glasstücken gefüllte und bis zur schwachen Rothgluth erhitzte Glasröhre leitet.

Verwandlungen des Phenylwasserstoffs. Das Benzol gehört zu denjenigen organischen Körpern, welche sich durch grosse Beständigkeit auszeichnen, und wird nur durch einige wenige der am kräftigsten wirkenden chemischen Agentien afficirt. Sowohl der freie Sauer-

stoff, wie überhaupt die meisten Oxydationsmittel lassen es unverändert. Ferner sind wässerige wie alkoholische heisse Kalilauge, selbst schmelzendes Kalihydrat, und Kalium ohne Einwirkung darauf.

Chlor wird vom Benzol, namentlich unter Mitwirkung des Sonnenlichtes, in grosser Menge aufgenommen und verbindet sich damit zu Dichlorphenylchlorür-Trichlorwasserstoff: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl\,.\,3\,H\,Cl$. — Aehnlich wirkt Brom.

Rauchende Salpetersäure verwandelt es je nach der Dauer der Einwirkung in Phenylnitrür: $(C_{12}H_5)\,NO_4$, oder Nitrophenylnitrür: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_4$. — Rauchende Schwefelsäure löst das Benzol unter starker Erhitzung auf und vereinigt sich damit zu Phenyldithionsäure: $HO\,.(C_{12}H_5)^\frown S_2,O_5$, welche wir später unter den gepaarten organischen Schwefelradicalen kennen lernen werden. Zugleich entsteht dabei noch eine zweite Verbindung, das Phenylthionoxyd, $(C_{12}H_5)\,SO_2$, welche sich in reichlicherer Menge durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf Benzol erzeugt.

Da der Phenylwasserstoff, wie vorhin erwähnt ist, durch rauchende Salpetersäure sich leicht in Phenylnitrür verwandelt, und dieses wieder durch Wasserstoff im *status nascens* vollständig in eine organische Salzbasis, das Phenylamin, übergeführt wird, welche letztere sich durch die purpurviolette Farbe zu erkennen giebt, die eine Lösung von Chlorkalk damit erzeugt, so lassen sich kleine Mengen von Benzol, selbst da, wo es mit anderen Körpern gemengt vorkommt, leicht nachweisen. Nach Hofmann verfährt man dabei am zweckmässigsten auf folgende Weise. Ein Tropfen Benzol wird mit starker rauchender Salpetersäure übergossen und, wenn die Mischung eine strohgelbe Farbe angenommen hat, eine grosse Menge von Wasser zugesetzt. Um die hierbei sich ausscheidenden ölartigen Tröpfchen von Phenylnitrür (Nitrobenzol) zu sammeln, schüttelt man das Ganze in einem Probirröhrchen mit dem halben Volumen Aether, giesst diesen, nachdem er sich oben wieder klar abgeschieden hat, und der nun das Oel aufgelöst enthält, von der unteren wässerigen Flüssigkeit ab, und fügt demselben eine Mischung von gleichen Volumina Alkohol und Schwefelsäure hinzu. Wirft man alsdann in diese saure Mischung einige Körner granulirtes Zink, und lässt die hierdurch bewirkte Wasserstoffgasentwickelung etwa fünf Minuten andauern, so ist der grösste Theil des Phenylnitrürs in Phenylamin übergegangen. Man übersättigt nun mit Kali, um das letztere aus seiner Verbindung mit Schwefelsäure abzuscheiden, und schüttelt von Neuem mit Aether, welcher das freie Phenylamin, wie zuvor das Phenylnitrür, auflöst. Es genügt, einen Tropfen dieser Lösung auf einem Uhrglase durch freiwillige Verdunstung von Aether zu befreien und mit etwas gelöstem unterchlorigsauren Kalk zu versetzen, um sogleich die purpurvioletten Wolken zu erhalten, die das Phenylamin charakterisiren.

Wo das Benzol mit anderen Körpern gemischt vorkommt, ist vor Anstellung jener Prüfung Sorge zu tragen, dieselben so viel als möglich zu entfernen. Näheres darüber findet sich in den Annalen der Chemie, Bd. 55, S. 203 angegeben.

## Abkömmlinge des Phenylwasserstoffs.

Fast alle zuvor namhaft gemachte Verbindungen, welche aus dem Benzol durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure und Schwefelsäure hervorgehen, stehen hinsichtlich ihrer Zusammensetzungsweise zu diesem in sehr naher Beziehung, so dass wir sie als nächste Verwandte desselben leicht erkennen.

### Dichlorphenylchlorür-Chlorwasserstoff.

Syn. Chlorbenzol. — Ist 1835 von Mitscherlich entdeckt.

Zusammensetzung: $C_{12}H_6Cl_6 = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl\ .\ 3\,HCl$. — Diese feste Verbindung setzt sich aus dem Benzol in Krystallen ab, wenn man dasselbe mit Chlorgas sättigt, wozu übrigens die Mitwirkung des Sonnenlichtes nicht durchaus nothwendig ist. Es erhitzt sich dabei nicht unbeträchtlich und muss daher nach begonnener Einwirkung des Chlors von aussen abgekühlt werden. Da das Chlorbenzol die gleiche Anzahl Kohlenstoff- und Wasserstoffatome besitzt, wie das Benzol, so dürfte bei obiger Reaction Salzsäure nicht frei werden. Dennoch erzeugt das Chlor mit dem Benzol chlorwasserstoffsaure Dämpfe in reichlicher Menge, woraus hervorgeht, dass jene Verbindung nicht das einzige Product ist, welches hierbei entsteht. In der That erhält man neben jenen Krystallen noch einen flüssigen ölartigen Körper, welcher wahrscheinlich der Hauptsache nach, aus Dichlorphenylchlorür besteht.

Das Dichlorphenylchlorür-Chlorwasserstoff, durch Decantation und Auspressen zwischen Fliesspapier von den liquiden Beimengungen so viel als möglich befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt, schiesst in farblosen Prismen an; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und besonders in Aether leicht löslich, schmilzt bei 132° C., siedet bei 288° C., erleidet dabei indess eine partielle Zersetzung unter Bildung von Dichlorphenylchlorür und Chlorwasserstoffsäure. Vollständig erfolgt dieselbe durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl\ .\ 3\,HCl + 3\,KO = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl + 3\,KCl + 3\,HO$.

In seinem Verhalten gegen Chlor zeigt der Phenylwasserstoff eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Vinylwasserstoff, nur mit dem Unterschiede, dass bei jenem das Chlor gleich mehrere Wasserstoffatome substituirt, und dass das erzeugte Dichlorphenylchlorür, nicht wie das correspondirende Dichlorvinylchlorür, sich bloss mit einem, sondern mit drei Atomen Chlorwasserstoff vereinigt. Unter den Abkömmlingen des Naph-

talins werden wir später auch solche ähnliche Verbindungen mit zwei Atomen Chlorwasserstoff kennen lernen. Jene Analogie offenbart sich ferner auch in dem gleichen Verhalten gegen alkoholische Kalilauge, welche dem Dichlorphenylchlorür-Chlorwasserstoff mit derselben Leichtigkeit die darin als solche vorhandenen drei Chlorwasserstoffatome entzieht, wie sie der correspondirenden Vinylverbindung das eine Salzsäureatom entreisst.

Wenn man bloss die atomistische Zusammensetzung des Chlorbenzols, $C_{12}H_6Cl_6$, ins Auge fasst, so kann dieselbe durch noch einfachere Formeln, $C_2HCl$ oder $C_4H_2Cl_2$, ausgedrückt werden, welche letztere Zusammensetzung der des Chlorvinylchlorürs, $C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl\end{matrix}\right\}Cl$, entspricht. Man könnte das Chlorbenzol auch nach der Formel $(C_4H)Cl.HCl$, und das die Hälfte der Chlor- und Wasserstoffatome weniger enthaltende Product der Zersetzung durch Kali als $(C_4H)Cl$ betrachten. Indess spricht sowohl die Bildungsweise wie auch die hohe Siedetemperatur viel mehr für ein höheres Atomgewicht, und zwar für die Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl.3HCl$.

## Dichlorphenylchlorür.

Syn.: Chlorbenzid. — Zusammensetzung: $C_{12}H_3Cl_3 = C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right\}Cl$. Wie zuvor bemerkt, bildet sich dieser Körper als Nebenproduct bei der Darstellung der vorigen Verbindung, sowie auch bei der Destillation derselben, und durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Am leichtesten gewinnt man ihn daraus durch Destillation mit überschüssigem Baryt oder Kalkhydrat. Er geht dann als eine farblose ölartige Flüssigkeit über, die durch Schütteln mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification rein erhalten wird. Das Dichlorphenylchlorür ist in Wasser unlöslich und sinkt darin zu Boden, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Sein specifisches Gewicht beträgt 1,457 bei 7° C. Seine Dampfdichte ist gleich 6,37 gefunden. Es siedet bei 210° C. Von Chlor, Brom, Säuren und Alkalien wird es nicht verändert. Sein Verhalten gegen Schwefelsäure, rauchende Salpetersäure und Ammoniak bleibt noch zu prüfen, und es ist sehr wahrscheinlich, dass es mit diesem interessante Zersetzungsproducte liefert, mit Ammoniak vielleicht Dichlorphenylamin: $\left.\begin{matrix}C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl_2\end{matrix}\right.\\H_2\end{matrix}\right\}N$.

## Dibromphenylbromür-Bromwasserstoff.

Brombenzol. — Zusammensetzung: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}Br.3HBr$. Dasselbe entsteht, wenn man eine Mischung von Benzol und Brom dem directen Sonnenlichte aussetzt, wobei dieselbe zuletzt erstarrt und sich in

ein weisses, geruch- und geschmackloses Pulver verwandelt, welches in Wasser unlöslich ist und auch in siedendem Aether sich nur wenig löst. Beim Verdunsten desselben setzt sich die neue Verbindung in mikroskopischen schiefen, rhombischen Säulen ab. Auch Alkohol nimmt nur wenig davon auf. In seinem Verhalten beim Erhitzen für sich, oder mit alkalischen Basen stimmt es mit der obigen Chlorverbindung nahe überein. Das durch Destillation mit Kalk- oder Barythydrat erhaltene Product ist, nach Mitscherlich, ein stark riechendes Oel.

Das Dibromphenylbromür: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Br_2\end{matrix}\right\}Br$, hat Lassaigne durch Kochen der Bromwasserstoffverbindung mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Wenn man das durch Wasser ausgefällte Oel in Aether löst, die Lösung verdunstet, und den Rückstand stark erkältet, so verwandelt er sich in eine aus Krystallnadeln bestehende feste Masse, woraus man nach Auspressen zwischen Fliesspapier und nochmaliger Krystallisation aus Aether die reine Substanz in seideglänzenden, sehr leicht schmelzbaren und unverändert sublimirbaren Nadeln gewinnt.

## Phenylthionoxyd.

Syn.: Sulfobenzol, Sulfobenzid. Von Mitscherlich entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_{12}H_5)SO_2$. — Wasserfreie Schwefelsäure und Benzol verbinden sich, ohne dass schweflige Säure frei wird, zu einer zähen Flüssigkeit, welche sich in wenig Wasser vollständig auflöst, aber auf Zusatz von viel Wasser das Sulfobenzol als feste krystallinische Substanz fallen lässt. Dasselbe wird durch Auswaschen mit Wasser von der anhängenden Säure befreit und durch Umkrystallisiren aus Aether vollständig gereinigt. Doch ist die Ausbeute immer nur gering; dieselbe beträgt etwa nur 5 bis 6 Procent vom angewandten Benzol.

Aus der Aetherlösung schiesst dasselbe in ziemlich grossen, geruch- und geschmacklosen Krystallen an. Es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich, schmilzt bei 100° C. zu einer klaren farblosen Flüssigkeit, siedet bei einer ziemlich hohen, den Siedepunkt des Quecksilbers übersteigenden Temperatur. Kalilauge verändert es auch beim Kochen nicht. Die stärkeren Säuren lösen es, lassen es aber nach Zusatz von Wasser unverändert wieder fallen. Mit concentrirter Schwefelsäure verbindet es sich beim Erhitzen zu einer Säure, die mit Baryt ein lösliches Salz liefert, wahrscheinlich Phenyldithionsäure: $HO.(C_{12}H_5)^\frown S_2, O_5$, nämlich: $(C_{12}H_5)SO_2 + HO.SO_3 = HO.(C_{12}H_5)^\frown S_2, O_5$. — Chlor und Brom wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht darauf ein. Erst bei seiner Siedetemperatur erfolgt Zersetzung unter Bildung von Chlorbenzol (resp. Brombenzol).

## Phenylnitrür.

Syn.: Nitrobenzol, Nitrobenzid. — Von Mitscherlich entdeckt.

Zusammensetzung: $(C_{12}H_5)NO_4$. — Diese durch ihren intensiven Bittermandelölgeruch ausgezeichnete Verbindung ist eine gelblich gefärbte Flüssigkeit von süssem Geschmak, in Wasser unlöslich, mit Alkohol und Aether dagegen in allen Verhältnissen mischbar. Dieselbe hat 1,209 specifisches Gewicht bei 15° C., siedet bei 213° C. und destillirt unverändert über. Bei — 3° C. wird sie fest und krystallisirt dabei in Nadeln. Ihre Dampfdichte ist gleich 4,4 gefunden (Mitscherlich), die berechnete beträgt 4,27. Die grosse Aehnlichkeit, welche das Nitrobenzol im Geruch mit dem Bittermandelöl hat, gestattet, davon in der Parfümerie eine ausgedehnte Anwendung zu machen, zumal da es zu einem verhältnissmässigen sehr billigen Preise bereitet werden kann.

Seine Darstellung gelingt sehr leicht durch Behandlung von Benzol mit rauchender Salpetersäure. Am besten trägt man jenes in kleinen Portionen nach und nach in die kalte und von Aussen abzukühlende Säure, welche es auflöst und dann sogleich in Nitrobenzol verwandelt, worauf man die klare homogene Mischung noch gelinde erwärmt. Das erzeugte Nitrobenzol scheidet sich nach dem Erkalten, vollständiger auf Zusatz von Wasser, als ein gelblich gefärbtes, darin untersinkendes Liquidum ab. Durch Waschen, zuerst mit schwach alkalischem, hernach mit reinem Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectification wird es völlig gereinigt. Etwa unzersetzt gebliebenes Benzol kann, da dies viel flüchtiger ist, durch fractionirte Destillation leicht entfernt werden. — Nach Mulder soll sich das Nitrobenzol auch durch Destillation von nitrobenzoësaurem Silberoxyd bilden.

Das Nitrobenzol wird durch anhaltendes Kochen mit rauchender Salpetersäure, noch besser durch Behandlung mit einer heissen Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure in Dinitrobenzol, $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\NO_4\end{matrix}\right\}NO_4$ (Nitrophenylnitrür), verwandelt. — Verdünnte Schwefelsäure lässt es unverändert; concentrirte löst es in der Kälte und zerstört es beim Erhitzen unter Schwärzung und Entbindung von schwefliger Säure. — Chlor und Brom wirken in der Kälte nicht darauf ein. — Wasserstoff im *status nascens* oder Schwefelwasserstoffgas, wenn man es in eine mit Ammoniak gesättigte alkoholische Lösung von Nitrobenzol leitet, verwandeln dasselbe leicht und vollständig in Phenylamin (Anilin). — Wird Kalium mit Nitrobenzol erhitzt, so erfolgt eine sofortige Detonation und totale Zerstörung. — Wässerige Kalilauge lässt es unverändert. Aber alkoholische Kalilauge verändert es, indem dieselbe unter Erhitzung sogleich eine rothbraune Farbe annimmt, und beim Erkalten schiesst ein fester Körper in schwefelgelben Krystallen daraus an, welcher den Namen Azoxybenzid erhalten hat (s. d. weiter unten).

## Nitrophenylnitrür (Dinitrobenzol).

Zusammensetzung: $\left(C_{12}\begin{cases}H_4\\NO_4\end{cases}\right)NO_4$. — Wenn man Benzol oder Nitrobenzol tropfenweise in eine Mischung von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure fliessen lässt, so lange die Flüssigkeiten sich noch mit einander mengen, und dies Gemenge einige Minuten lang im Sieden erhält, so erstarrt dasselbe beim Erkalten durch gebildetes Dinitrobenzol zu einem dicken Krystallbrei (Muspratt und Hofmann). Nach Deville bildet es sich ebenfalls durch lange anhaltendes Kochen von Benzol mit rauchender Salpetersäure allein. — Durch Waschen und Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, erhält man es in langen glänzenden Nadeln, die bei 100° C. schmelzen. Es ist in Wasser unlöslich, in heissem Alkohol leicht löslich.

Wird seine alkoholische Lösung mit Ammoniakgas gesättigt, so nimmt die Flüssigkeit eine dunkelrothe Farbe an, und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff verwandelt es sich unter reichlicher Abscheidung von Schwefel in Nitrophenylamin: $C_{12}\begin{cases}H_4\\NO_4\\H_2\end{cases}N$ (Nitranilin).

Zu den obigen Phenylverbindungen stehen einige andere Verbindungen von noch unbekannter Constitution in näherer Beziehung, deren Beschreibung hier den geeignetsten Platz findet. Es sind diese das zuvor schon erwähnte Azoxybenzid, ferner das Azobenzid, die Oxyphensäure, die Oxypikrinsäure, so wie das Chinon mit seinen Abkömmlingen und das Kreosot.

## Azoxybenzid.

Mit diesem Namen hat Zinin den S. 443 bereits erwähnten Körper belegt, welcher aus dem Nitrobenzol durch Behandlung mit alkoholischer Kalilauge entsteht.

Zusammensetzung: $C_{12}H_5NO$ oder $C_{24}H_{10}N_2O_2$. — Das Azoxybenzid krystallisirt in glänzenden, schwefelgelben, vierseitigen Nadeln, welche aus der Lösung in Aether oft in einer Länge von 1 Zoll und $\frac{1}{2}$ Linie dick anschiessen. Es ist geruch- und geschmacklos, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich; reagirt neutral, schmilzt bei 36° C. und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer krystallinischen Masse. Es lässt sich nicht unverändert destilliren.

Die Darstellung dieses Körpers geschieht auf folgende Weise. Eine Auflösung von 1 Thl. Nitrobenzol in 8 bis 10 Thln. starkem Alkohol, wird mit 1 Thl. festem Kalihydrat versetzt; sie färbt sich sogleich braunroth und erhitzt sich bis zum Sieden. Man erhält die Flüssigkeit einige Minuten auf dieser Temperatur und lässt erkalten. Das Azoxybenzid

scheidet sich dann auf dem Boden des Gefässes in gelben Krystallen ab. Man erhält noch mehr davon, wenn man die abgegossene Mutterlauge durch Destillation concentrirt, bis sie sich in zwei Flüssigkeitsschichten getheilt hat, eine obere, ölartige braune, und eine untere wässerige, welche Kalihydrat, kohlensaures Kali und ein braunes, in Alkohol fast unlösliches Kalisalz enthält. Die obere Schicht wird davon abgenommen, und durch Schütteln mit Wasser gereinigt. Sie erstarrt dann nach einigen Stunden zu einer Masse nadelförmiger Krystalle von Azoxybenzid, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Die ihm oft hartnäckig anhängende braune Materie kann durch Einleiten von etwas Chlor in die warme alkoholische Lösung leicht zerstört werden. Man erhält auf diese Weise etwa die Hälfte vom Gewicht des angewandten Nitrobenzols an Azoxybenzid. Was hierbei aus den drei Sauerstoffatomen wird, die jenes mehr enthält als dieses, ist ungewiss. Möglicher Weise bemächtigt sich ihrer der Alkohol und verwandelt sich damit in Aldehyd, welches mit dem Kali zu braunem Aldehydharz wird. Nach Hofmann's Beobachtungen scheint gleichzeitig Oxalsäure gebildet zu werden.

Welcher Classe von Verbindungen das Azoxybenzid angehört, lässt sich zur Zeit noch nicht bestimmen. Die Formel: $C_{12}H_5NO$ könnte vermuthen lassen, dass es Phenyl in einfacher Verbindung mit $NO$ enthalte, indessen hat eine solche Annahme in dem chemischen Verhalten desselben keinerlei Unterstützung gefunden. Es ist sogar wahrscheinlicher, dass jene Verbindung in einem Atom die doppelte Anzahl von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen enthält, wie das Phenyl. Wenigstens spricht hierfür die Zusammensetzung des durch Salpetersäure daraus entstehenden Substitutionsproductes, des Nitroazoxybenzids.

Der trocknen Destillation unterworfen, zerfällt das Azoxybenzid hauptsächlich in Azobenzid, $C_{12}H_5N$, und Phenylamin, $C_{12}H_7N$, welche anfangs gemengt, als ein ölartiges braunes, hernach butterartig erstarrendes Destillat in die Vorlage übergehen. Zuletzt sublimirt Azobenzid allein ohne Beimengung von Phenylamin. Welche Verbindung hierbei der Sauerstoff des Azoxybenzids eingeht, ist nicht ermittelt. — Kochende wässerige, wie alkoholische Kalilauge, verdünnte Säuren und Chlor sind ohne Einwirkung darauf. — Concentrirte Schwefelsäure löst es mit brandgelber Farbe; Wasser scheidet es hernach als grünliches, hernach erstarrendes Oel wieder ab. — Durch Behandlung mit Schwefelammonium entsteht daraus eine organische Salzbase, das Benzidin. — Kochende Salpetersäure verwandelt es, nach Laurent und Gerhardt, in

Nitroazoxybenzid: $C_{24}H_9(NO_4)N_2O_2$, eine gelbe, in kochendem Alkohol und Aether wenig lösliche, daraus in gelben krystallinischen Flocken sich abscheidende Substanz. Aus heisser Salpetersäure, worin sie in ziemlicher Menge löslich ist, schiesst sie beim Erkalten in gelben Nadeln an. Alkoholische Kaliflüssigkeit löst dieselbe in der Wärme mit

rothbrauner Farbe, ohne Entbindung von Ammoniak, und auf Zusatz von Wasser schlägt sich dann ein gelblich rothes Pulver nieder, welches in Alkohol und Aether beinahe unlöslich ist, aber aus Terpentinöl krystallisirt. Seine Zusammensetzung ist nicht genau ermittelt, es enthält jedoch weniger Sauerstoff, als die Nitroverbindung, woraus es entstanden ist.

## Azobenzid,

auch Stickstoffbenzid, ist das neben Phenylamin durch trockne Destillation des Azoxybenzids entstehende flüchtige Product genannt.

Zusammensetzung: $C_{12}H_5N$ oder $C_{24}H_{10}N_2$. — Das Azobenzid ist ein fester Körper und wird aus der ätherischen Lösung durch freiwillige Verdunstung in grossen rothen Krystallen erhalten. Es ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, welches davon gelb gefärbt wird, und beim Erkalten sich trübt. Alkohol und Aether lösen es in ziemlicher Menge, und setzen es beim Verdunsten in Krystallen ab. Ammoniak, concentrirte Kalilauge und Salzsäure nehmen nur wenig davon auf. Es schmilzt bei 65° C., siedet bei 193° C. und destillirt unverändert über.

Um das, wie schon bemerkt, durch trockne Destillation des Azoxybenzids gebildete Azobenzid von dem zugleich übergehenden Phenylamin zu trennen, behandelt man das erhaltene rothbraune Destillat mit verdünnter Schwefelsäure, welche letzteres auflöst, jenes aber als feste Substanz zurücklässt. Um es völlig zu reinigen, presst man es zwischen Fliesspapier aus und krystallisirt es aus Aether um. — Anstatt das reine Azoxybenzid zu seiner Darstellung zu verwenden, verfährt man zweckmässiger so, dass man unmittelbar die Mischung von Nitrobenzol mit alkoholischer Kalilösung, wie S. 444 zur Bereitung des Azoxybenzids angegeben ist, destillirt und, nachdem der grösste Theil des Alkohols übergegangen ist, die Vorlage wechselt. Die dann zuletzt übergehende rothe Flüssigkeit, das Gemenge von Azobenzid und Phenylamin, wird, wie schon erwähnt, mit Schwefelsäure u. s. w. behandelt. Der chemische Vorgang bei dieser Zerlegung des Azoxybenzids ist noch nicht gehörig erklärt. Hofmann fand im Rückstande oxalsaures Kali.

Schwefelammonium wandelt das Azobenzid in dieselbe Salzbasis, das Benzidin, $C_{12}H_6N$, um, welche durch gleiche Behandlung aus dem Azoxybenzid entsteht. — Salpetersäure erzeugt damit zwei Nitroverbindungen, das Nitroazobenzid und Dinitroazobenzid.

Nitroazobenzid: $C_{24}H_9(NO_4)N_2$. Man erhält dasselbe, nach Laurent und Gerhardt, durch Uebergiessen weniger Gramme Azobenzid mit rauchender Salpetersäure und gelindes Erwärmen bis zu dem Augenblicke, wo eine sichtbare Reaction erfolgt. Es scheidet sich dann beim Erkalten als eine feste, aus rothen Nadeln bestehende Masse aus. Man giesst die Mutterlauge ab, wäscht mit gewöhnlicher Salpetersäure, dann mit etwas Wasser, kocht mit Alkohol aus, und giesst die

heisse Lösung von dem ungelöst bleibenden, Dinitroazobenzid enthaltenden Theile ab. Beim Erkalten krystallisirt die Verbindung in kleinen platten Nadeln, welche, zur Entfernung von beigemengter fremder, ölartiger Substanz, auf dem Filter noch mit etwas kaltem Alkohol und Aether ausgewaschen werden müssen. So gereinigt haben die Krystalle des Nitroazobenzids eine blass orangegelbe Farbe. Es ist in Alkohol weniger löslich als das Azobenzid, aber leichter löslich als die folgende Verbindung. Es ist schmelzbar, und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch.

Dinitroazobenzid, $C_{24}H_8(NO_4)_2N_2$ [vielleicht $C_{12}H_4(NO_4)N$], entsteht, wenn man Azobenzid einige Minuten lang mit rauchender Salpetersäure kocht, und setzt sich dann beim Erkalten in rothen Nadeln ab. Man giesst die Mutterlauge ab, wäscht die Krystalle nach einander mit Salpetersäure, Wasser und Aether, und krystallisirt aus siedendem Alkohol um. Die reine Verbindung scheidet sich daraus während des Erkaltens in kleinen orangegelben Nadeln ab. Noch schöner erhält man sie aus rauchender Salpetersäure krystallisirt. Sie ist in Alkohol und Aether wenig löslich, schmilzt in der Wärme zu einer blutrothen, nachher wieder krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit.

Schwefelammonium reducirt das Dinitroazobenzid unter den gewöhnlichen Zersetzungserscheinungen und verwandelt es in eine Salzbasis, das Diphenin: $C_{12}H_6N_2$, welche sich von dem aus dem Azobenzid auf dieselbe Weise entstehenden Benzidin durch den Mehrgehalt von 1 At. Stickstoff unterscheidet.

Welche von den beiden Formeln $C_{12}H_5N$ oder $C_{24}H_{10}N_2$ das Atomgewicht des Azobenzids ausdrückt, ist ungewiss. Zwar scheint die Zusammensetzung des Nitroazobenzids für das höhere Atomgewicht zu sprechen; wenn man jedoch erwägt, dass das Nitroazobenzid genau auf dieselbe Weise entsteht, wie das Dinitroazobenzid, und dass der Unterschied in ihrer Darstellungsmethode und in einer wenig kürzeren resp. längeren Dauer der Einwirkung der Salpetersäure liegt, so gewinnt die Vermuthung Raum, dass die von Laurent und Gerhardt unter dem Namen Nitroazobenzid beschriebene Substanz ein Gemenge sein möge von unverändertem Azobenzid und Dinitroazobenzid, zumal da auch der gefundene Kohlenstoffgehalt von dem berechneten um beinahe ein Procent differirt. Wenn diese Vermuthung sich bestätigen sollte, so würde das Dinitroazobenzid — das Azobenzid $= C_{12}H_5N$ gesetzt — das eigentliche Nitroazobenzid $= C_{12}H_4(NO_4)N$ sein.

## Oxyphensäure.

Syn.: Brenzcatechin, Brenzmoringerbsäure. — Die nahe Beziehung, welche der Name Oxyphensäure zwischen der so genannten Verbindung und der Phenylsäure andeutet, ist bislang nur hinsichtlich ihrer empirischen Zusammensetzung nachgewiesen. Es ist nicht gelun-

gen, die eine in die andere überzuführen, noch hat man überhaupt aus der Oxyphensäure irgend eine der Phenylverbindungen dargestellt. Eine Analogie der Oxyphensäure und Phenylsäure lässt sich bezüglich eines gleichen chemischen Verhaltens höchstens darin erkennen, dass beide durch chlorsaures Kali und Salzsäure in Chloranil verwandelt werden.

Zusammensetzung: $C_{12}H_6O_4 = 2HO . C_{12}H_4O_2$. — Vergleicht man diese Zusammensetzung mit der der Phenylsäure, so zeigt sich, dass die Oxyphensäure im hypothetisch wasserfreien Zustande auf dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen 1 At. Wasserstoff weniger und 1 At. Sauerstoff mehr enthält. Man könnte sie demnach für Phenylsäure halten, in welcher 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Sauerstoff substituirt ist. Wenn überhaupt Substitutionen des Wasserstoffs durch Sauerstoff statthaben können, was noch zweifelhaft ist, so ist die zuletzt ausgesprochene Vermuthung doch schon aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil die Phenylsäure eine einbasische, die Oxyphensäure aber eine zweibasische Säure ist.

Die Eigenschaften der Oxyphensäure sind folgende. Sie krystallisirt in rectangulären Säulen, ist in Wasser und besonders in Alkohol sehr leicht, in Aether schwer löslich. Die wässerige Lösung reagirt nur sehr schwach sauer und hat einen bitteren Geschmack. Sie schmilzt bei 100° C., fängt schon bei 130° C. an zu verdampfen, siedet zwischen 240° und 250° C., und destillirt unverändert über.

Die Oxyphensäure entsteht durch trockne Destillation der Moringerbsäure, $C_{18}H_8O_{10}$, einer im Gelbholz enthaltenen Gerbsäure. Letztere, in einer Retorte erhitzt, schmilzt bei 200° C.; bei 250° C. wird die flüssige Masse braunschwarz, während saure Dämpfe und Wasser entweichen, und bei 270° C. erfolgt vollständige Zersetzung, wobei eine ölartige Flüssigkeit übergeht, die später zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Ausserdem entweicht Kohlensäure in reichlicher Menge und im Rückstande bleibt eine voluminöse Kohle. Das erstarrte Destillat wird durch Auspressen von etwas beigemengtem Oel, welches den Geruch des Phenyloxydhydrats besitzt und, wie es scheint, aus diesem besteht, befreit und dann durch Sublimation gereinigt. Obige Zersetzung lässt sich etwa durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_{10}}_{\text{Moringerbsäure}} = \underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Oxyphensäure.}} + 2CO_2 + 4C + 2HO$$

Die Oxyphensäure bildet sich ferner durch trockne Destillation des im bengalischen Catechu enthaltenen Catechins: $C_{18}H_{10}O_{10}$, und ist demnach identisch mit dem von Zwenger als Brenzcatechin beschriebenen Körper. Statt des Catechins destillirt man mit Vortheil das Catechu selbst. Die Erscheinungen sind dabei ähnlich, wie vorhin bei der Destillation von Moringerbsäure beschrieben. Man dampft das flüssige Destillat bei einer Temperatur von 30° C. ein, bis sich an der Oberfläche Krystallbil-

dungen zeigen. Die Flüssigkeit wird während dem immer dunkler in Folge der Verharzung des beigemengten brenzlichen Oels. Von dem schwarzbraunen Harz filtrirt man nach Zusatz von Wasser die Flüssigkeit ab, dampft wieder ein und sublimirt zuletzt die immer noch schwarze Krystallmasse. Die Sublimation wird so oft wiederholt, bis das Sublimat, die Oxyphensäure, nach längerer Berührung mit der Luft sich nicht mehr färbt.

Die reine wässerige Lösung der Oxyphensäure hält sich an der Luft unverändert, aber nach Zusatz von Kali, Ammoniak, Baryt u. s. w., sowie von kohlensauren Alkalien, absorbirt sie den Sauerstoff der Luft mit grosser Begierde, und färbt sich dadurch zuerst grün, dann schnell braun und zuletzt schwarz. Sie verhält sich demnach ähnlich wie die Pyrogallussäure, und kann wie diese zu eudiometrischen Bestimmungen dienen. — Die wässerige Lösung reducirt rasch salpetersaures Silberoxyd, Gold- und Platinchlorid. Chlorkalklösung und saures chromsaures Kali bewirken darin einen schwarzen Niederschlag, und auch die darüber stehende Flüssigkeit erscheint schwarz. — Eisenoxydullösungen werden nicht davon verändert, aber die von Eisenoxydoxydulsalz, sowie Eisenoxydlösungen färben sich damit dunkelgrün, welche Farbe nach Zusatz von Ammoniak, Barytwasser u. a. schön roth wird. Eine so wenig Eisenoxydsalz enthaltende Flüssigkeit, dass dasselbe durch Rhodankalium kaum noch angezeigt wird, giebt, mit Weinsäure und etwas Ammoniak, und dann mit Oxyphensäure versetzt, noch eine deutlich violette Färbung.

Salpetersäure verwandelt sie beim Kochen in Oxalsäure, eine Mischung von chlorsaurem Kali und Salzsäure in Chloranil.

Das einzige bis jetzt untersuchte Salz ist das oxyphensaure Bleioxyd: $2PbO . C_{12}H_4O_2$. Man erhält dasselbe als weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, wenn man die wässerige Lösung der Säure mit essigsaurem Bleioxyd versetzt.

## Oxypikrinsäure.

Syn.: Styphinsäure. Diese Säure, welche zu der Pikrinsäure (Trinitrophenylsäure) in der nämlichen Beziehung steht, wie die Oxyphensäure zur Phenylsäure, kann als Substitutionsproduct der Oxyphensäure und zwar als Trinitrooxyphensäure betrachtet werden, obschon es nicht gelungen ist, sie direct aus dieser zu gewinnen. — Sie ist fast gleichzeitig von Erdmann und von Will und Böttcher beschrieben, welche letztere ihr den Namen Styphinsäure wegen ihres adstringirenden Geschmacks gegeben haben, von στυφνός (adstringirend) hergeleitet.

Zusammensetzung: $2HO . C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3NO_4 \end{matrix}\right\}O_2$. — Sie krystallisirt aus concentrirter alkoholischer Lösung in blassgelben, oft fast farblosen sechsseitigen Prismen, zuweilen auch in vierseitigen Tafeln; ist leicht in Alkohol und Aether, wie auch in Essigsäure und heisser Salpetersäure löslich,

in Wasser schwer löslich. 1 Thl. Säure erfordert 100 Thle. Wasser von 25° C. und 88 Thle. Wasser von 62° C. zur Lösung. Die Lösungen reagiren sauer und färben die Haut dauerhaft gelb. Sie besitzen dabei weder einen sauren, noch bitteren, sondern nur etwas adstringirenden Geschmack. Vorsichtig auf einem Platinblech erwärmt, schmilzt die Säure, und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer strahlig krystallinischen Masse. Wird noch stärker erhitzt, so sublimirt nur ein kleiner Theil derselben unverändert, die grössere Menge zerlegt sich unter Entwickelung brennbarer Gase. Durch rasches Erhitzen erfolgt eine schwache Verpuffung, wie vom Schiesspulver.

Die Oxypikrinsäure bildet sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf verschiedene Schleim- und Gummiharze, wie Galbanum-, Sagopenum-, Asafötidaharz, ferner auf Fernambuk-, Sandelholz- und Gelbholz-Extract (Böttcher und Will), auch durch gleiche Behandlung aus dem Euxanthon und der Euxanthinsäure (Erdmann), sowie aus dem Peucedanin (Bothe). Am vortheilhaftesten wendet man das im Handel vorkommende Fernambukholz-Extract zur Darstellung an, da dies ohngefähr 18 Proc. Säure liefert. 1 Thl. des Extracts wird in einer geräumigen Porzellanschale in circa 5 Thln. Salpetersäure von 1,37 specif. Gewicht eingetragen, und damit auf 40° C. erwärmt, worauf man das Feuer rasch entfernt. Alsbald erfolgt eine sehr stürmische Reaction; sobald dieselbe nachgelassen hat, wird die rothbraune Flüssigkeit aufs Neue erwärmt, und dies unter allmäligem Zusatz von noch etwas Salpetersäure fortgesetzt, bis eine Probe derselben, in Wasser gebracht, die Oxypikrinsäure als weisses sandiges Pulver niederfallen lässt. Nach dem Erkalten scheidet sich dann die unreine Säure krystallinisch aus. Aus der davon abgegossenen Mutterlauge kann durch erneuerte Behandlung mit Salpetersäure noch mehr davon gewonnen werden. Zur Reindarstellung der Säure löst man sie heiss in kohlensaurem Kali, fällt das durch Krystallisation gereinigte Kalisalz in wässeriger Lösung mit Salzsäure oder Salpetersäure, und krystallisirt die ausgeschiedene Oxypikrinsäure aus Alkohol um.

Die Darstellung aus Asafötidaharz ist der vorigen ganz ähnlich. Man wendet dasselbe in wallnussgrossen Stücken an, die man mit etwa 5 Thln. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewichte anfangs auf 70 bis 75° C. erwärmt, worauf dann die Schale ebenfalls rasch vom Feuer entfernt werden muss. Die alsbald beginnende Reaction ist von starkem Aufschäumen begleitet, weshalb, um das Uebersteigen zu verhindern, fortwährend umgerührt werden muss. Man kocht hernach noch mehrere Stunden lang, so dass sich die anfangs gebildete, gelbe harzartige Substanz völlig löst, indem man von Zeit zu Zeit noch neue Mengen stärkerer Salpetersäure hinzufügt, und fährt damit so lange fort, bis aus dem gebildeten, rothbraunen Syrup auf Zusatz von Wasser nicht mehr ein flockiger oder schmieriger harziger Niederschlag, sondern ein gelbliches sandiges Pulver abgeschieden wird. Die überschüssige Salpetersäure wird dann noch im Wasserbade so viel als möglich verdampft, hierauf der Rückstand in einer grossen

Menge siedenden Wassers gelöst, und die Lösung mit kohlensaurem Kali nahezu neutralisirt. Die von ein wenig ungelöst gebliebener harzartiger Masse abfiltrirte Flüssigkeit wird abgedampft, das meist in braunrothen Krystallkrusten sich absetzende Kalisalz durch Behandlung mit Thierkohle und Umkrystallisiren gereinigt, und dann zur Abscheidung der Oxypikrinsäure in wässeriger Lösung mit Salpetersäure versetzt.

Die Oxypikrinsäure zeigt folgendes Verhalten. Durch lange fortgesetztes Kochen mit concentrirter Salpetersäure wird sie allmälig zersetzt, wobei Oxalsäure entsteht. Rascher bewirkt Königswasser diese Zersetzung. — Auch durch Kochen mit Schwefelsäure wird sie zerstört. Mit Alkohol und Schwefelsäure erhitzt, giebt sie ein Destillat, welches den Geruch des oxalsauren Aethyloxyds besitzt.

Wird die trockne Säure auf ein Stückchen reines Kalium gestreut, und dann beide mit einem Pistill zusammengedrückt, so erfolgt Entzündung. Natrium bringt diese Erscheinung nicht hervor. — Kochende concentrirte Kalilauge ist ohne Einwirkung auf dieselbe. — Durch Digeriren ihrer Lösung mit Kalk und schwefelsaurem Eisenoxydul färbt sie sich nicht roth, wie die Trinitrophenylsäure, sondern wird farblos. — Schwefelwasserstoff allein bewirkt keine Veränderung. Aber wenn man die alkoholische Lösung der Säure mit Schwefelammonium erwärmt, so färbt sie sich dunkel braunroth, und nach dem Abdampfen bleibt ein Rückstand, der neben freiem Schwefel einen schwarzen pulverigen, in Wasser unlöslichen Körper und ein lösliches Ammoniaksalz von einer nicht näher untersuchten Nitrosäure enthält.

Die Oxypikrinsäure in concentrirter heisser wässeriger Auflösung löst Zink, Eisen und auch Schwefeleisen unter Gasentwickelung auf. Doch steht die Menge der frei werdenden Gase zu der Quantität der aufgelösten Metalle in keinem Verhältnisse; ein Theil derselben wird vielmehr, wie es scheint, zur Reduction der in der Oxypikrinsäure enthaltenen Untersalpetersäure verwandt.

Die neutralen Salze derselben sind meist gelbroth, ihre Lösungen gelb gefärbt, und besitzen einen bitteren Geschmack. Man erhält sie leicht durch Neutralisation der wässerigen Säurelösung mit kohlensauren Metalloxyden. Die sauren Salze haben eine hellere Farbe als die neutralen Verbindungen. Von den trinitrophenylsauren Salzen unterscheiden sich die oxypikrinsauren im Allgemeinen durch ihre grössere Löslichkeit. Beim langsamen Erhitzen explodiren sie meistens mit grosser Heftigkeit.

Die neutralen Salze der Oxypikrinsäure sind nach der allgemeinen Formel: $2MO \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2$, die sauren Salze nach der Formel: $\left.\begin{matrix}MO\\HO\end{matrix}\right\} \cdot C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\}O_2$ zusammengesetzt. Ausserdem bildet sie auch basische Salze. Da alle Salze, mit Ausnahme des Ammoniumoxydsalzes bei $100^0$ C. noch 1 At. Wasser zurückhalten, so nehmen Will und Bött-

cher an, dass die Elemente dieses Wasseratoms constituirende Bestandtheile der hypothetisch wasserfreien Säure seien, und sehen demgemäss die Formel: $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_3$ als Ausdruck ihrer wahren Zusammensetzung an. Wie schon bemerkt, befindet sich diese Vorstellung im Widerspruch mit der Zusammensetzung des neutralen Ammoniumoxydsalzes. Ausserdem ist es wenig wahrscheinlich, dass ein und dieselbe Säure gleichzeitig ein- und zweibasisch ist, wie man von der Oxypikrinsäure annehmen müsste, wenn man der letzten Ansicht beipflichten wollte. Das durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali entstehende Kalisalz würde nach der Formel: $2\,KO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_3$, und das, welches man durch Vermischen von eben so viel Säure mit jenem Salz erhält, nach der Formel: $KO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix} H_2 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_3$ zusammengesetzt betrachtet werden müssen. Erdmann's Ansicht, dass die Oxypikrinsäure nur eine zweibasische Säure sei und im hypothetisch wasserfreien Zustande aus $C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_2$ bestehe, scheint mir den Vorzug zu verdienen. Was den Umstand betrifft, dass die neutralen oxypikrinsauren Salze und selbst das Silberoxydsalz bei 100° C. Krystallwasser zurückhalten, so fehlt es dieser Beobachtung nicht an Analogien. Auch das trinitrophenylsaure Silberoxyd hat bei 100° C. noch 1 At. Krystallwasser.

Möglicher Weise ist die Oxypikrinsäure eine Salpetersäure enthaltende Doppelsäure von der Zusammensetzung: $2\,HO\,.\left\{\begin{matrix} C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 2\,NO_4 \end{matrix}\right\}O. \\ NO_5 \end{matrix}\right.$ Diese Vorstellung, der es übrigens noch an Begründung fehlt, würde die zweibasische Natur derselben am einfachsten erklären.

Oxypikrinsaures Kali, neutrales, $2\,KO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_2 + HO$, entsteht durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Kali, und krystallisirt in orangegelben, oft zu warzenförmigen Massen vereinigten Nadeln. Es erfordert 58 Thle. Wasser von 23° C. zur Lösung. Durch überschüssiges reines oder kohlensaures Kali (wahrscheinlich auch durch andere Salze, die ihm das Lösungswasser entziehen) wird es aus seiner wässerigen Lösung krystallinisch gefällt. — Das saure Salz, $\left.\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\}.\,C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HO$, bildet sich, wenn man 1 At. der neutralen Verbindung und 1 At. Säure in siedendem Wasser löst; es krystallisirt beim Erkalten in hellgelben, haarfeinen Nadeln, welche bei 100° C. ihr Krystallwasser vollständig verlieren.

Oxypikrinsaures Natron, $2\,NaO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O_2 + 6\,HO$, wie das neutrale Kalisalz bereitet, schiesst in hellgelben Nadeln an, ist in

Wasser leicht löslich und verliert bei 100° C. 5 At. Wasser. Das saure Salz ist noch nicht krystallisirt erhalten.

Oxypikrinsaures Ammoniumoxyd,* neutrales: $2\,H_4NO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2$. Es krystallisirt, wenn man die wässerige Lösung der Säure mit Ammoniak neutralisirt in ziemlich grossen, orangefarbenen Nadeln, deren Abscheidung durch Zusatz von festem kohlensauren Ammoniak zu der warmen Lösung sehr beschleunigt wird. — Das saure Salz, $\left.\begin{matrix}H_4NO\\HO\end{matrix}\right\}.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2$, krystallisirt aus einer mässig concentrirten Lösung in zolllangen, hellgeben, plattgedrückten Nadeln, aus concentrirter Lösung in haarfeinen verfilzten Nadeln. Es ist in Wasser weniger löslich als die neutrale Verbindung. Es wird auf gleiche Weise dargestellt wie das saure Kalisalz.

Oxypikrinsaurer Baryt, $2\,BaO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 5\,HO$, durch Auflösen von kohlensaurem Baryt in der wässerigen Säurelösung erhalten, krystallisirt in kurzen, feinen orangegelben Nadeln, die beim langsamen Erhitzen äusserst heftig explodiren. Es ist schwer löslich in Wasser. Bei 100° C. verliert es von den 5 At. Krystallwasser nur zwei.

Oxypikrinsaurer Strontian, $2\,SrO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 5\,HO$, ist leichter löslich als das Barytsalz, krystallisirt aus einer mässig concentrirten Lösung in sehr grossen, oft zwei Zoll im Durchmesser haltenden Warzen, die aus äusserst dünnen, langen hellgelben Nadeln bestehen, welche aus einem gemeinschaftlichen Mittelpunkte nach allen Richtungen auslaufen. Von den 5 At. Krystallwasser gehen bei 100° C. nur 3 At. fort.

Oxypikrinsaurer Kalk, $2\,CaO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 8\,HO$, krystallisirt in hellgelben, warzenförmig gruppirten Nadeln mit 8 At. Wasser, von denen es 4 At. bei 100° C. verliert.

Das Magnesia- und Zinksalz sind äusserst leicht löslich und schwierig krystallisirbar.

Oxypikrinsaures Kobaltoxydul, $2\,CoO\,.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 8\,HO$, ist leicht löslich und schiesst in hellbräunlich gefärbten, warzenförmig gruppirten, 1 bis 2 Linien langen Nadeln an. Bei 100° C. verliert es nur die Hälfte seines Krystallwassers. — Durch Auflösen von kohlensaurem Kobaltoxydul in saurem oxypikrinsauren Kali erhält man das oxypikrinsaure Kobaltoxydul-Kali, $\left.\begin{matrix}CoO\\KO\end{matrix}\right\}.\,C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HO$, welches in harten braunen Krystallen anschiesst, und bei 100° C. sein Gewicht nicht ändert. Das entsprechende, Ammoniumoxyd enthaltende Doppelsalz krystallisirt in bräunlich gelben Nadeln.

Das oxypikrinsaure Nickeloxydul bildet hellgelbe Nadeln, ist sehr leicht löslich, und schwierig krystallisirbar. Das durch Auflösen von kohlensaurem Nickeloxydul in dem sauren Kalisalz erhaltene Doppelsalz, $\left.\begin{matrix}NiO\\KO\end{matrix}\right\} . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\} O_2 + 4HO$, bildet feste braune Krystallkrusten, ist schwer löslich und verliert bei 100° C. kein Wasser. Es explodirt beim Erhitzen mit furchtbarem Knall.

Oxypikrinsaures Manganoxydul, saures, $\left.\begin{matrix}MnO\\HO\end{matrix}\right\} . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\} O_2 + 12HO$, entsteht durch Zerlegung des Barytsalzes in wässeriger Lösung mittelst schwefelsauren Manganoxyduls, und schiesst aus der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Lösung nach dem Verdampfen, zuletzt über Schwefelsäure, in grossen oft zolllangen, dicken, hellgelben, rhombischen Tafeln an. Es ist in Wasser sehr leicht löslich, verliert bei 100° C. 10 At. Wasser. — Das neutrale Salz ist nicht bekannt.

Oxypikrinsaures Kupferoxyd: $2CuO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\} O_2 + 9HO$. Aus der durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in der wässerigen Säure erhaltenen dunkelbraunen Lösung scheidet sich jenes nach einiger Zeit in langen hellgrünen Nadeln ab. Es verliert bei 100° C. 6 At. Krystallwasser.

Oxypikrinsaures Kupferoxyd-Kali: $\left.\begin{matrix}CuO\\KO\end{matrix}\right\} . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\} O_2 + 5HO$, wird durch Auflösen von kohlensaurem Kupferoxyd in dem sauren Kalisalze erhalten; es krystallisirt in feinen braunen Nadeln, die bei 100° C. 3 At. Wasser ausgeben. Thierkohle entzieht ihm alles Kupferoxyd. — Das auf ähnliche Weise dargestellte Ammoniakdoppelsalz: $\left.\begin{matrix}CuO\\H_4NO_4\end{matrix}\right\} . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\} O_2 + 8HO$, schiesst in dicken, braunen Krystallen an, ist leicht löslich in Wasser, verliert bei 100° C. 6 At. Wasser.

Ein anderes Kupferoxyd und Ammoniak enthaltendes Salz bildet sich durch Auflösen von oxypikrinsaurem Kupferoxyd in Ammoniak, und krystallisirt aus der schön grünen Flüssigkeit beim langsamen Erkalten in oft zwei Zoll langen, haarfeinen Nadeln, die im reflectirten Lichte bräunlich violet erscheinen. Es zersetzt sich allmälig beim Stehen an der Luft, rascher durch gelinde Wärme, indem Ammoniak fortgeht. Seine Zusammensetzung ist nicht ermittelt.

Oxypikrinsaures Bleioxyd: $2PbO . C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3NO_4\end{matrix}\right\} O_2 + 2(PbO.HO)$. Nur dieses basische Salz ist bis jetzt bekannt, und zwar bildet sich dasselbe merkwürdiger Weise aus einer sauren Flüssigkeit, nämlich durch Fällen einer Auflösung von essigsaurem Bleioxyd mit Oxypikrinsäurelösung. Dasselbe scheidet sich dann als fast unlöslicher, hellgelber, flocki-

ger Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen schon durch blossen Druck heftig explodirt.

Oxypikrinsaures Silberoxyd, $2\,AgO.C_{12}\left\{\begin{matrix}H\\3\,NO_4\end{matrix}\right\}O_2 + 2\,HO$, entsteht durch Auflösen von kohlensaurem Silberoxyd in bis 60° C. erhitzter wässeriger Säurelösung, oder durch Vermischen einer nicht zu concentrirten 60° C. warmen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit oxypikrinsaurem Kali. Es schiesst beim Erkalten in voluminösen, oft 2 bis 3 Zoll langen, hellgelben Krystallen an, die aus plattgedrückten Nadeln bestehen. Bei sehr langsamer Krystallisation entstehen grosse, wie Palmzweige aussehende Blätter. Es ist in Wasser schwer löslich, verliert bei 100° C. 1 At. Krystallwasser. Wird die wässerige Lösung zum Sieden erhitzt, so erfolgt Zersetzung unter Ausscheidung von metallischem Silber.

## Chinon.

Zusammensetzung: $C_{12}H_4O_4$. — Dieser schöne, von Woskresensky entdeckte Körper ist direct noch nicht aus einer der oben beschriebenen Phenylverbindungen hervorgebracht. Die einzige bis jetzt bekannte Darstellungsmethode gewährt die Oxydation des chinasauren Kalks durch Schwefelsäure und Mangansuperoxyd. Das gebildete Chinon verflüchtigt sich und condensirt sich wieder in glänzenden, goldgelben Nadeln. Dieselben sind in kaltem Wasser nur wenig löslich und sinken darin leicht zu Boden, in kochendem Wasser mit gelbrother Farbe in reichlicher Menge löslich; beim Erkalten desselben krystallisirt das Chinon in langen, aber weniger als zuvor durchsichtigen Prismen aus, die auch etwas dunkler und weniger schön gelb sind. Dies beruht wahrscheinlich auf einer Veränderung, welche es allmälig in wässeriger Auflösung erleidet, die dabei immer dunkler wird und zuletzt einen schwarzbraunen humusartigen Stoff abscheidet. Sie färbt die Haut unabwaschbar braun. Alkohol und Aether lösen es ebenfalls leicht; alle diese Lösungen reagiren nicht auf Pflanzenfarben. Es schmilzt bei 100° C. zu einer gelben, beim Erkalten krystallisirenden Flüssigkeit und sublimirt leicht in langen Nadeln. Es ist so flüchtig, dass es schon bei gewöhnlicher Temperatur von einer Seite des Gefässes zur anderen sublimirt. Seine Dämpfe reizen Nase und Augen in hohem Grade und hinterlassen eine ähnliche Wirkung wie Chlor und Jod.

Zur Darstellung des Chinons bereitet man eine Mischung von 4 Thln. Braunstein und 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure, die zuvor mit 1/2 Thl. Wasser verdünnt ist, mit Chinasäure oder chinasaurem Kalk. Statt des festen chinasauren Kalks kann man, nach Wöhler, auch das syrupartige Salz anwenden, wie man es aus den Chininfabriken häufig zu billigem Preise erhält. Jene Mischung wird in einem, mit

sehr langen weitem Kühlrohr verbundenen, geräumigen Kolben durch ein paar untergelegte Kohlen gelinde erwärmt, welche, sobald eine Reaction erfolgt, sogleich wieder weggenommen werden müssen, da die Masse sich dann weiter hinreichend stark erhitzt, und sonst leicht übersteigt. Ohne diese Vorsicht würde viel Chinon von dem starken heissen Kohlensäurestrom trotz der besten Abkühlung fortgeführt werden und verloren gehen. Es ist deshalb auch nicht rathsam, mehr als 100 Grm. Chinasäure oder deren Kalksalz auf einmal anzuwenden. Das erzeugte, mit den heissen Dämpfen sich verflüchtigende Chinon setzt sich grösstentheils in dem Kühlrohr in schönen gelben Krystallnadeln an; in die Vorlage geht eine gesättigte Lösung desselben über, welche von gleichzeitig gebildeter Ameisensäure stark sauer ist. Man spült mit dieser die Krystalle aus dem Rohr heraus, bringt sie auf ein Filter, lässt noch einige Male kaltes Wasser hindurchlaufen, presst die Masse aus, und trocknet sie über Chlorcalcium unter einer Glocke. Durch Sublimation lässt es sich dann leicht völlig reinigen. — Wenn man die Kohlensäure als secundäres Oxydationsproduct der Chinasäure betrachtet und annimmt, dass dieselbe zunächst geradeauf in Chinon, Ameisensäure und Wasser zerfalle, so kann man obige Zersetzung durch folgende einfache Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{2\,HO.C_{14}H_{10}O_{10}}_{\text{Chinasäure}} + 2\,O = \underbrace{C_{12}H_4O_4}_{\text{Chinon}} + \underbrace{HO.C_2HO_3}_{\text{Ameisensäure.}} + 6\,HO.$$

Das Chinon findet sich in kleiner Menge auch unter den Producten der trocknen Destillation chinasaurer Salze.

Verwandlungen des Chinons. Das Chinon ist eine leicht veränderliche Substanz und liefert unter dem Einfluss verschiedener Agentien eine Menge neuer interessanter Verbindungen.

Verdünnte Salzsäure löst es ohne Zersetzung, aber die concentrirte Säure färbt es sogleich grünlich schwarz, und löst es hernach zu einer anfangs röthlich braunen, hernach farblosen Flüssigkeit, wobei der Geruch des Chinons verschwindet. Es ist dann in farbloses Chlorhydrochinon, $C_{12}H_5ClO_4$, verwandelt. Eben so wirkt gasförmiger Chlorwasserstoff. Die voraufgehenden dunkel gefärbten Producte sind Chinon-Hydrochinon, $C_{12}H_4O_4.C_{12}H_6O_4$, und Chinon-Chlorhydrochinon, $C_{12}H_4O_4.C_{12}(H_5Cl)O_4$. — Mässig verdünnte Salpetersäure löst das Chinon mit gelber Farbe; concentrirte zersetzt es in Blausäure und Oxalsäure. — Concentrirte Schwefelsäure verkohlt es, mässig verdünnte verwandelt es in eine braune, flockige unlösliche Substanz.

Chlorgas wirkt sehr heftig auf Chinon ein, und erzeugt daraus ein Gemenge chlorhaltiger Substitutionsproducte, darunter besonders Trichlorchinon, $C_{12}HCl_3O_4$. — Durch Erwärmen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali geht es in Perchlorchinon (Chloranil), $C_{12}Cl_4O_4$, über, dem übrigens auch jene chlorärmeren Verbindungen voraufgehen. Eben so wirkt Königswasser.

Schweflige Säure, Jodwasserstoff und Tellurwasserstoff (letztere unter Abscheidung von Jod und Tellur), ferner Zinnchlorür u. a. verwandeln es zunächst in grünes Chinon-Hydrochinon, sonach in weisses Hydrochinon, indem das Chinon dabei Wasserstoff aufnimmt. Manche andere, leicht Wasserstoff abgebende Körper, wie Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff, bewirken jene Veränderung nicht.

Schwefelwasserstoff, in eine wässerige Chinonlösung geleitet, mit der Vorsicht, dass von letzterer noch etwas unverändert bleibt, verwandelt es in ein schwer zu trennendes Gemenge von Chinon-Hydrochinon und die von Wöhler braunes Sulfhydrochinon genannte Verbindung, $C_{12}H_5S_2O_4$, eine braune, amorphe Substanz, die sich in Alkohol sehr leicht mit tiefgelbrother Farbe löst. Durch längeres Einleiten jenes Gases, am besten in eine alkoholische Lösung des Chinons, oder des braunen Sulfhydrochinons, bis sie damit gesättigt ist, entsteht unter Abscheidung von Schwefel gelbes Sulfhydrochinon, $C_{12}H_6SO_4$, vielleicht $C_{12}H_4O_4 . C_{12}H_6O_4, 2\,HS$, d. i. eine Verbindung von Chinon mit Schwefelwasserstoff-Hydrochinon. Man erhält letzteres rein als eine gelbliche krystallinische Masse, wenn man die vom abgeschiedenen Schwefel abfiltrirte hellgelbe Lösung im Vacuum über Schwefelsäure verdunsten lässt. Es schmilzt schon unter 100°C. unter partieller Zersetzung; seine alkoholische Lösung, welche hepatisch und zusammenziehend schmeckt, fällt essigsaures Bleioxyd mit weisser Farbe. Mit einer Chinonlösung übergossen, verwandelt es sich in jenes braune Sulfhydrochinon unter gleichzeitiger Bildung von Hydrochinon und Chinon-Hydrochinon.

Verdünnte Kalilauge löst das Chinon beim Erwärmen mit dunkelgrüner Farbe, die Lösung zieht aber rasch Sauerstoff aus der Luft an, und wird dadurch braun, zuletzt fast schwarz. Auf Zusatz von Salzsäure fällt dann ein dunkler, voluminöser, huminartiger Körper nieder.

Trocknes Ammoniakgas verwandelt das Chinon, nach Woskresensky, in kurzer Zeit in eine smaragdgrüne krystallinische Masse, welche derselbe Chinonamid genannt hat, die von Wasser rasch zersetzt wird und sich mit tiefbrauner Farbe darin löst.

Von den zahlreichen Abkömmlingen des Chinons sollen hier zunächst diejenigen beschrieben werden, welche sich als eigentliche Substitutionsproducte desselben betrachten lassen, nämlich das Chlorchinon, Dichlorchinon, Trichlorchinon und das Perchlorchinon. Diese von Städeler entdeckten Verbindungen theilen mit dem Chinon die Eigenschaft, Wasserstoff aufzunehmen und damit dem Hydrochinon analoge Verbindungen zu bilden. Sie entstehen gleichzeitig neben einander durch Behandlung von Chinasäure oder eines chinasauren Salzes mit einer Chlormischung.

Am vortheilhaftesten wendet man dazu chinasaures Kupferoxyd an, durch Zersetzung des in den Chininfabriken abfallenden syrupartigen,

unkrystallisirbaren chinasauren Kalks mit schwefelsaurem Kupferoxyd erhalten. Ein Theil desselben wird in einem geräumigen Kolben mit 4 Thln. eines Gemisches von Braunstein und Kochsalz (in dem Verhältniss von 2 zu 3 gemengt) und mit 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, die man zuvor mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, der Destillation unterworfen. Wegen des starken Aufblähens und der heftigen Kohlensäureentwickelung ist es nicht rathsam, mehr als 20 bis 25 Grm. des chinasauren Salzes auf einmal anzuwenden. Anfangs wird auch etwas Chlor frei, doch nur so lange, bis die Mischung zu sieden beginnt. Man lässt rasch fortsieden, und leitet dabei die Dämpfe durch ein 5 bis 6 Fuss langes Glasrohr, welches man am oberen Ende nur so weit abkühlt, dass die im vorgelegten, gleichfalls abgekühlten Kolben sich sammelnden Producte nicht heiss werden. Die Destillation ist beendigt, sobald das ölartige, später erstarrende Product nur noch in unbedeutender Menge übergeht. Die am wenigsten flüchtige Verbindung, das Chloranil, bleibt fast vollständig in dem mässig abgekühlten langen Glasrohr zurück. Die übrigen in der Vorlage gesammelten festen Producte werden auf ein Filter gebracht, einige Male mit kaltem Wasser gewaschen, und getrocknet; die getrocknete Masse darauf zerrieben und so lange mit kleinen Quantitäten kalten Alkohols digerirt, als dieser davon noch intensiv gelb gefärbt und daraus durch Wasser noch etwas gefällt wird. Diese Lösung enthält Chlorchinon und Trichlorchinon, der Rückstand Dichlorchinon mit kleinen Quantitäten Trichlorchinon und Chloranil.

## Chlorchinon.

Zusammensetzung: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_3\\Cl\end{matrix}\right\}O_4$. — Wird jene alkoholische Lösung mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser vermischt, und das niederfallende Gemenge von Chlorchinon und Trichlorchinon in einer kleinen Quantität mässig verdünnten, circa 60° C. heissen Alkohols wieder aufgelöst, so schiesst zuerst ein Theil des Trichlorchinons in grossen gelben Blättern an. Sobald Nadeln anfangen sich zu bilden, filtrirt man die Lösung rasch ab, und fällt alles Gelöste durch Wasser nieder. Mit diesem Niederschlag wird wiederholt auf gleiche Weise verfahren, um so das beigemengte Trichlorchinon zu entfernen. Die vollständige Trennung ist indess noch nicht gelungen; so oft man auch das Chlorchinon umkrystallisiren mag, stets zeigen sich Trichlorchinonkrystalle beigemengt. Die von Städeler analysirte, möglichst gereinigte Verbindung enthielt auf 1 At. Chlorchinon nahezu 1 At. Trichlorchinon und könnte demnach für eine chemische Verbindung beider gelten. Allein die Menge der schon dem blossen Auge sichtbaren Krystallblättchen des beigemengten Trichlorchinons ist, wie Städeler angiebt, weit grösser, als einer unbedeutenden Verunreinigung einer solchen Verbindung entspricht; ausserdem lässt sich gegen diese Annahme auch der Umstand geltend

machen, dass durch Behandlung des fraglichen Körpers mit schwefliger Säure Chlorhydrochinon entsteht.

Das möglichst von Trichlorchinon befreite Chlorchinon besitzt folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in sehr zarten, bisweilen ziemlich langen gelben Nadeln von eigenthümlichem aromatischen Geruch und scharfem, brennendem Geschmack, schmilzt bei circa 100° C. zu einer dunkelgelben ölartigen Flüssigkeit, färbt die Haut purpurroth, löst sich leicht in Aether, Alkohol und concentrirter Essigsäure, sowie auch in heissem verdünnten Alkohol und heisser gewässerter Essigsäure, woraus es sich beim Erkalten grösstentheils wieder abscheidet. Aehnlich verhält es sich gegen kochendes Wasser, doch färbt sich die heisse wässerige Lösung durch partielle Zersetzung des Chlorchinons bald tiefroth, was übrigens durch einen geringen Zusatz von Salzsäure verhindert werden kann.

Mit kalter concentrirter Schwefelsäure bildet es eine röthlichgelbe Lösung, die nach einigen Augenblicken zu einer weissen krystallinischen Masse erstarrt. — In kalter verdünnter schwefliger Säure löst es sich zu weissem Chlorhydrochinon (s. S. 469), mit Trichlorhydrochinon (vom beigemengten Trichlorchinon herrührend) verunreinigt.

## Dichlorchinon.

Zusammensetzung: $C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\Cl_2\end{matrix}\right\}O_4$. Dasselbe bildet den Hauptgemengtheil des in kaltem Alkohol ungelöst bleibenden Rückstandes von den festen chlorhaltigen Zersetzungsproducten der Chinasäure (s. S. 458). Um es von dem beigemengten Trichlorchinon und Chloranil zu trennen, wird jener Rückstand in starkem heissen Alkohol gelöst. Beim Erkalten schiesst dann das Dichlorchinon in kleinen, lebhaft citrongelben, glänzenden Krystallen an, und das Chloranil krystallisirt in zarten, gelben Blättchen, welche leicht von den schwereren Dichlorchinonkrystallen abgegossen werden können. Das Trichlorchinon bleibt in Lösung. Durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Aether wird ersteres in grösseren Krystallen erhalten. Diese sind dunkelgelbe, glasglänzende geschobene Prismen mit schiefen Endflächen.

Das Dichlorchinon hat einen schwachen aromatischen Geruch und fast keinen Geschmack, verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, jedoch sehr langsam, schmilzt bei 150° C., ist unlöslich in Wasser und auch in kaltem Alkohol kaum löslich. Von siedendem verdünnten Alkohol von etwa 40 Proc. wird es sehr wenig, von kochendem starken Alkohol und kaltem Aether reichlich und mit gelber Farbe gelöst. Beim Kochen mit Wasser verflüchtigt es sich mit den Wasserdämpfen, ein anderer sehr geringer Theil wird zersetzt, wodurch die Flüssigkeit eine schwach violette Farbe annimmt. — Aus siedender concentrirter Essigsäure, welche es leicht löst, scheidet es sich beim Erkalten in oft $^1/_2$ Zoll langen dünnen Prismen ab, die durch Aneinanderreihung sehr klei-

ner rhombischer Krystalle gebildet sind. — Selbst in concentrirter Schwefelsäure und heisser Salpetersäure von 1,25 specif. Gewicht ist es ohne Zersetzung löslich.

Schweflige Säure verwandelt es in Dichlorhydrochinon. — In verdünnter Kalilauge löst es sich mit tiefrother Farbe, und nach einigen Stunden schiesst ein rothes Kalisalz in feinen Prismen an, aus dessen weinrother Lösung sich die Säure desselben auf Zusatz von Salzsäure in lebhaft rothen, prismatischen Krystallen absetzt. Dieselbe ist nicht näher untersucht, dürfte aber wohl eine der Chloranilsäure (s. u.) ähnliche Zusammensetzung haben. — Verdünntes Ammoniak löst das Dichlorchinon schwierig, die anfangs gelbe Lösung färbt sich bald roth- und zuletzt schwarzbraun.

## Trichlorchinon.

Zusammensetzung: $C_{12}\left\{\begin{matrix} H \\ Cl_3 \end{matrix}\right\}O_4$. — Es ist bereits beim Chlorchinon (S. 458) angeführt, dass diese Verbindung aus der Lösung des Gemenges von Chlorchinon und Trichlorchinon in heissem, etwas verdünntem Alkohol beim Erkalten in grossen gelben Blättern zuerst auskrystallisirt. Die durch Filtration von der Mutterlauge frühzeitig getrennten Krystalle werden wiederholt aus heissem, mässig starkem Alkohol umkrystallisirt.

Die grossen goldgelben Blättchen des Trichlorchinons sind fast geruchlos, und im ersten Augenblicke auch geschmacklos; erst nach einiger Zeit verursachen sie ein unangenehmes, kratzendes Gefühl im Schlunde. Sie sind in Wasser, kaltem Alkohol und Essigsäure wenig löslich, aber von heissem Alkohol und heisser Essigsäure, selbst wenn sie mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt sind, sowie von Aether, werden sie in reichlicher Menge aufgenommen. Mit Chlorchinon verunreinigtes Trichlorchinon ist auch in kaltem Alkohol in grösserer Menge löslich. Ueber 130° C. erhitzt, sublimirt es ziemlich rasch in zarten gelben irisirenden Blättchen, welche dem Chloranil ähnlich sind. Es schmilzt bei 160° C., färbt die Haut nicht, oder nur dann, wenn es Chlorchinon beigemengt enthält. — Von concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es ohne Zersetzung aufgenommen.

Verdünnte Kalilauge färbt es zuerst grün und löst es dann mit rothbrauner Farbe. Nach einigen Stunden scheidet sich das Kalisalz einer Säure von noch unbekannter Zusammensetzung in langen rothen Nadeln ab, aus deren wässeriger, weinrother Lösung die Säure auf Zusatz von Salzsäure in rothen Krystallen niederfällt. — Verdünntes Ammoniak löst es nach einiger Zeit mit rother Farbe. Von concentrirtem Ammoniak wird es zuerst grün gefärbt und dann mit braunrother Farbe gelöst. Beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich eine neue Verbindung in kleinen, harten, dunkelbraunen Krystallen ab. — Wässerige schweflige Säure verwandelt es in Trichlorhydrochinon.

## Perchlorchinon (Chloranil).

Zusammensetzung: $C_{12}Cl_4O_4$. — Dieses Endproduct der Substitution des Wasserstoffs im Chinon durch Chlor war schon lange bekannt, ehe Städeler dessen nahe Beziehungen zum Chinon nachwies, und zwar zuerst von Erdmann aus dem Chlorisatin durch Einleiten von Chlor erhalten, welcher Letztere es Chloranil genannt hat. — Wie schon oben bemerkt, bleibt es beim Erhitzen von Chinasäure mit einer Chlormischung in dem Kühlrohr zurück, zum Theil bedeckt es die Wände des Destillationsgefässes; seine Ausbeute ist jedoch sehr gering.

In grösserer Menge erhält man es aus dem Phenyloxydhydrat durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali, wobei dasselbe durch das Chlor und den Sauerstoff dieser Mischung vollständig in Chloranil übergeführt wird, etwa nach folgender Gleichung:

$$\underbrace{HO.C_{12}H_5O}_{\text{Phenyloxydhydrat}} + 10Cl + 2O = \underbrace{C_{12}Cl_4O_4}_{\text{Chloranil.}} + 6HCl$$

Man übergiesst rohes Phenyloxydhydrat (das liquide sogenannte Kreosot) in einer geräumigen Porzellanschale mit starker Salzsäure, und wirft nach und nach kleine Krystalle von chlorsaurem Kali in die Flüssigkeit. Es erfolgt dann eine lebhafte Reaction, das farblose Oel nimmt sogleich eine rothbraune Farbe an und verdickt sich allmälig. Zur vollständigen Umwandlung in Chloranil, die eine ziemlich lange Zeit erfordert, muss die Mischung später erhitzt werden. Trägt man zu viel chlorsaures Kali auf einmal ein, so geschieht es leicht, dass sich die Masse mit Explosion entzündet. Das Phenyloxydhydrat hat sich zuletzt ganz in eine hellgelbe krystallinische Masse verwandelt, welche aus Chloranil besteht.

Unterbricht man die Einwirkung, wenn das Phenyloxydhydrat sich ziemlich verdickt hat, so erstarrt es beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei, welcher hauptsächlich aus einem Gemenge von Chloranil und Trichlorphenylsäure besteht, und woraus letztere durch kalten Alkohol ausgezogen werden kann.

Um das so gewonnene Chloranil zu reinigen, wäscht man es mit Wasser, welches daraus das eingemengte Chlorkalium wegnimmt, und krystallisirt es aus heissem Alkohol um.

Von allen Substanzen, welche durch eine gleiche Behandlung in kurzer Zeit eine grosse Menge Chloranil liefern, ist das Salicin die geeignetste. Wenn man dasselbe nebst chlorsaurem Kali in siedendem Wasser löst und dieser Lösung in kleinen Portionen Salzsäure zusetzt, so nimmt sie sogleich eine tieforangegelbe Farbe an, es erfolgt dann nach wenigen Augenblicken eine lebhafte Reaction, indem eine grosse Menge Kohlensäure entweicht, und die Flüssigkeit bedeckt sich mit einer dichten Schicht kleiner gelber Chloranilkrystalle, die auf die angegebene Weise zu reinigen sind. Ihre Menge beträgt ohngefähr 30 Procent vom

Gewicht des angewandten Salicins. Es ist hierbei zu beachten, dass man nicht umgekehrt das Salicin mit der Chlorwasserstoffsäure erhitzen darf, um in diese Lösung das chlorsaure Kali einzutragen, weil das Salicin durch die Einwirkung der Säure sich schnell in eine andere Substanz, das Saliretin, verwandelt, die kein Chloranil liefert. Obige Zersetzung findet in folgender Gleichung den einfachsten Ausdruck:

$$\underbrace{C_{26}H_{18}O_{14}}_{\text{Salicin}} + 22\,Cl + 18\,O = \underbrace{C_{12}Cl_4O_4}_{\text{Chloranil.}} + 14\,CO_2 + 18\,HCl$$

Von denjenigen Substanzen, welche ausser den angeführten durch Behandlung mit Salzsäure und chlorsaurem Kali Chloranil liefern, sind noch folgende zu nennen: Salicylsäure, salicylige Säure, Nitrosalicylsäure, Carbanilidsäure, die Chlor- und Nitrophenylsäuren, Phenylamin und Isatin. Wie man sieht, sind dies solche Körper, welche zu dem Phenyloxydhydrat in nächster verwandtschaftlicher Beziehung stehen, theils Substitutionsproducte desselben, theils in diese oder in Phenyloxydhydrat selbst leicht überführbar.

Andere, jenen ebenfalls nahe stehende Verbindungen, wie Saliretin, Benzoësäure, Phlorizin, Phloretin, Cumarin, Zimmtsäure u. s. w., lassen sich nicht in Chloranil überführen, Indigo liefert nur Spuren davon.

Das Chloranil besitzt folgende Eigenschaften. Es ist ein hellgelber fester Körper, in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich, in Aether und siedendem Alkohol mit gelblicher Farbe löslich. Aus der heissen alkoholischen Lösung fällt es beim Erkalten in blassgelben glänzenden Schuppen nieder, welche grosse Aehnlichkeit mit krystallisirtem Jodblei haben. Bei $150^0$ C. fängt es an zu verdampfen, und sublimirt zwischen $210^0$ und $220^0$ C. rasch in zarten irisirenden Blättchen. Werden grössere Mengen desselben schnell erhitzt, so schmilzt es, färbt sich dunkelbraun, geräth ins Kochen, und erleidet dann eine partielle Zersetzung.

Das Chloranil ist ein sehr beständiger Körper. Concentrirte Schwefelsäure, heisse Salzsäure, Salpetersäure und Königswasser verändern es nicht. Schweflige Säure verwandelt es beim Erhitzen in Chlorhydroanil: $C_{12}H_2Cl_4O_4$ (Perchlorhydrochinon). — Verdünnte Kalilauge färbt das Chloranil zuerst grünlich schwarz, und löst es dann beim gelinden Erwärmen mit dunkler Purpurfarbe, indem es damit chloranilsaures Kali ($2\,KO\,.\,C_{12}Cl_2O_6$) erzeugt, welches sich beim Erkalten in purpurnen, glänzenden Prismen abscheidet. — Auch wässeriges Ammoniak löst das Chloranil in gelinder Wärme mit blutrother Farbe und bildet damit chloranilamsaures Ammoniumoxyd: $H_4NO\,.\,C_{12}Cl_2(H_2N)O_5$. — In einer wässerigen Lösung von Einfach-Schwefelkalium löst es sich beim Erwärmen mit gelber Farbe; und auf sofortigen Zusatz von Salzsäure scheidet sich dann ein in Alkohol, Aether und Kali unlöslicher, schwefelgelber Körper von noch unbekannter Natur aus. Lässt man jene Lösung an der Luft stehen, so färbt sie sich schnell roth, dann braun

und zuletzt schwarz unter Absatz eines schwarzen, körnigen, in Wasser und Alkohol unlöslichen Pulvers.

## Dichlorchinonsäure (Chloranilsäure).

Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,C_{12}Cl_2O_6 + 2\,HO$. — Diese von Erdmann entdeckte Säure bildet sich in Verbindung mit Kali durch Behandlung des Chloranils mit warmer verdünnter Kalilauge, worin sich jenes mit Purpurfarbe löst. (Concentrirte Kalilauge bewirkt eine weitere Zersetzung.) Beim Erkalten krystallisirt das Kalisalz, $2\,KO\,.\,C_{12}Cl_2O_6$, in ebenso gefärbten, glänzenden Prismen aus, die Mutterlauge enthält Chlorkalium: $C_{12}Cl_4O_4 + 4\,KO = 2\,KO\,.\,C_{12}Cl_2O_6 + 2\,KCl$.

Aus der kalten Auflösung des durch Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser gereinigten chloranilsauren Kalis fällt auf Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure das Chloranilsäurehydrat von obiger Zusammensetzung in röthlich weissen, glimmerartig glänzenden Schuppen nieder, die nach dem Abfiltriren mennigroth erscheinen. Bei Anwendung überschüssiger Salzsäure scheidet es sich aus der erwärmten Flüssigkeit während des Erkaltens in mennigrothen krystallinischen Körnern oder in stark glänzenden gelbrothen Blättchen ab.

Die Säure löst sich in reinem Wasser mit violettrother Farbe, wird aber durch Salzsäure oder Schwefelsäure unter Entfärbung der Flüssigkeit wieder gefällt. Salpetersäure wirkt zerstörend darauf ein. Beim Erhitzen sublimirt sie zum Theil unverändert, der grösste Theil aber zersetzt sich. Die beiden Atome Krystallwasser, welche die Säure ausser den beiden basischen Wasseratomen enthält, entweichen bei 115° C.

Die Chloranilsäure ist eine zweibasische Säure, sie bildet nur mit den Alkalien lösliche, mit den meisten der übrigen Metalloxyde unlösliche Salze.

Chloranilsaures Kali: $2\,KO\,.\,C_{12}Cl_2O_6 + 2\,HO$. Seine Darstellung und äusseren Eigenschaften sind schon oben beschrieben. Es ist in Wasser und Alkohol mit purpurrother Farbe löslich, weniger in Kalilauge und Salzlösungen, hält bei 100° C. sein Krystallwasser noch zurück, zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen mit schwacher Verpuffung unter Ausstossung purpurfarbener Dämpfe.

Seine wässerige Lösung giebt mit Chlorbarium einen hellbraunen krystallinischen Niederschlag. Dieselbe fällt ferner essigsaures Bleioxyd braun, schwefelsaures Kupferoxyd grünlich braun, salpetersaures Quecksilberoxydul gelbbraun. Salpetersaures Eisenoxyd wird dadurch schwärzlich getrübt, Eisenvitriol und Quecksilberchlorid werden nicht gefällt.

Das chloranilsaure Silberoxyd, $2\,AgO\,.\,C_{12}Cl_2O_6$, fällt beim Vermischen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd als rothbraunes in Wasser nur wenig lösliches Pulver nieder. Es ist wasserfrei.

## Dichlorchinonaminsäure (Chloranilaminsäure).

Syn. Chloranilamsäure, Chloranilammon. Von Erdmann entdeckt.

Zusammensetzung $= HO \,.\, C_{12}Cl_2(H_2N)O_5 + 5\,HO$. Diese Säure, welche zur Chloranilsäure in ähnlicher Beziehung steht, wie die Oxaminsäure zur Oxalsäure, bildet sich aus dem Chloranil durch Behandlung mit wässerigem Ammoniak. Dasselbe löst sich darin langsam mit blutrother Farbe, und beim Verdunsten der Flüssigkeit krystallisirt chloranilaminsaures Ammoniumoxyd aus:

$$\underbrace{C_{12}Cl_4O_4}_{\text{Chloranil}} + 4\,H_3N + 2\,HO = \underbrace{H_4NO \,.\, C_{12}Cl_2(H_2N)O_5}_{\text{chloranilaminsaures Ammoniumoxyd.}} + 2\,H_4NCl$$

Salzsäure oder Schwefelsäure fällen aus der gesättigten Lösung dieses Salzes die Chloranilaminsäure in dunkelschwarzen, demantglänzenden Krystallen aus, die man durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser reinigt. Dieselbe löst sich in warmem Wasser mit violettrother Farbe, verliert ihr Krystallwasser zwischen 100⁰ u. 155⁰ C. vollständig. — Salzsäure und Schwefelsäure zerlegen sie beim Kochen unter Bildung von Chloranilsäure. Kaustische Kalilauge macht beim Kochen Ammoniak daraus frei und erzeugt chloranilsaures Kali.

Chloranilaminsaures Ammoniumoxyd: $H_4NO \,.\, C_{12}Cl_2(H_2N)O_5 + 4\,HO$ (?). Dieses Salz, dessen Darstellung zuvor angegeben ist, krystallisirt aus warmer wässeriger Lösung in kleinen flachen kastanienbraunen Nadeln, die bei 120⁰ C. ihr Krystallwasser verlieren. Die Lösung desselben in Wasser besitzt eine blutrothe Farbe. Folgende Metallsalze werden dadurch gefällt: Chlorbarium mit brauner, essigsaures Kupferoxyd mit grünlich brauner Farbe; essigsaures Bleioxyd roth, salpetersaures Quecksilberoxyd dunkelbraun. Mit Quecksilberchlorid erzeugt es keinen Niederschlag.

Das Silbersalz, $AgO \,.\, C_{12}Cl_2(H_2N)O_5$, fällt beim Vermischen des Ammoniaksalzes mit salpetersaurem Silberoxyd in rothbraunen Flocken nieder.

## Dichlorchinonamid (Chloranilamid).

Zusammensetzung: $C_{12}Cl_2(H_2N)_2O_4$. — Diese Verbindung, welche man ihrer Zusammensetzung nach als Chloranil betrachten kann, worin zwei Atome Chlor durch zwei Atome Amid vertreten sind, entsteht durch gelindes Erhitzen von Chloranil mit alkoholischer Ammoniaklösung. Ein Theil desselben löst sich dabei mit rothbrauner Farbe als chloranilaminsaures Ammoniumoxyd, ein anderer Theil, und zwar desto mehr, je wasserfreier der Alkohol war, bleibt als dunkel carmoisinroth gefärbtes Chloranilamid in Pulverform zurück:

$$\underbrace{C_{12}Cl_4O_4}_{\text{Chloranil}} + 4\,H_3N = \underbrace{C_{12}Cl_2\,(H_2N)_2\,O_4}_{\text{Chloranilamid.}} + 2\,(H_4NCl)$$

Zur Reinigung wird es mit kaltem Alkohol gewaschen, dann in heissem, mit etwas Kali versetztem Alkohol gelöst und filtrirt. Neutralisirt man darauf die heisse Flüssigkeit mit Salzsäure, so scheidet sich das Chloranilamid als dunkelcarmoisinrothes, metallglänzendes, aus feinen Nadeln bestehendes Pulver ab. Es ist in Wasser unlöslich, und auch in Alkohol und Aether fast ganz unlöslich. Dagegen löst es sich unverändert in etwas Kali enthaltendem warmen Alkohol mit violettrother Farbe. Concentrirte Kalilauge zerlegt es unter Aufnahme von Wasser in Ammoniak und Chloranilsäure. Salzsäure, selbst kochende, verändert es nicht. Mit concentrirter Schwefelsäure bildet es eine rothe Lösung, die durch Zusatz von wenig Wasser blau, von mehr Wasser wieder roth wird. Durch Erhitzen erleidet es grösstentheils eine Zersetzung.

Zu den Abkömmlingen des Chinons zählen noch die interessanten, von Wöhler entdeckten Verbindungen, welche aus jenem durch Aufnahme von im *status nascens* befindlichem Wasserstoff entstehen, nebst den grösstentheils von Städeler beschriebenen chlorhaltigen Substitutionsproducten. Diese Körper sind mit dem Namen Hydrochinone bezeichnet.

Die Hydrochinone bilden sich leicht durch Behandlung des Chinons und der oben beschriebenen Chlorchinone mit wässeriger, schwefeliger Säure, indem zwei Atome der letzteren sich mit dem Sauerstoff von zwei Atomen Wasser in zwei Atome Schwefelsäure verwandeln und die beiden dadurch frei gewordenen Wasserstoffatome dann mit dem vorhandenen Chinon zusammentreten. Die Hydrochinone enthalten demnach die Elemente der Chinone plus 2 At. Wasserstoff, wie aus folgender Zusammenstellung erhellt:

| | |
|---|---|
| Hydrochinon . . . . . . . . . . | $C_{12}\,H_6\,O_4$, |
| Chlorhydrochinon . . . . . . . | $C_{12}\,(H_5\,Cl)\,O_4$, |
| Dichlorhydrochinon . . . . . . . | $C_{12}\,(H_4\,Cl_2)\,O_4$, |
| Trichlorhydrochinon . . . . . . | $C_{12}\,(H_3\,Cl_3)\,O_4$, |
| Perchlorhydrochinon (Chlorhydroanil) . | $C_{12}\,(H_2\,Cl_4)\,O_4$. |

Die beiden letzten Wasserstoffatome im Perchlorhydrochinon ebenfalls durch Chlor umzutauschen, ist noch nicht gelungen, und ohne totale Zerstörung jener Atomgruppe vielleicht auch nicht möglich. — So einfach obiger Bildungsprocess der Hydrochinone erscheint, so wenig vermögen wir uns doch darüber Rechenschaft zu geben, in welcher Verbindungsweise darin die zwei Wasserstoffatome vorhanden sind, welche sie mehr enthalten, als die correspondirenden Chinone. Auch werden wir schwerlich eher darüber ins Klare kommen, als die Constitution des Chinons selbst erkannt sein wird. Ich werde am Schluss dieses Abschnitts darauf zurückkommen.

Ausser jenen Hydrochinonen haben Wöhler und Städeler noch eine zweite Reihe ähnlicher Verbindungen entdeckt, welche je ein Atom

Wasserstoff weniger als jene, und folglich je ein Wasserstoffatom mehr enthalten, als die zugehörigen Chinone. Man könnte sie demnach als eine besondere Classe von Hydrochinonen betrachten. Indess macht ihre Bildungsweise es sehr wahrscheinlich, dass sie, wie bereits Gerhardt angenommen hat, Doppelverbindungen sind von jenen wasserstoffreicheren Hydrochinonen mit den Chinonen selbst. Von diesen Doppelverbindungen sind folgende bekannt:

Chinon-Hydrochinon:

$$C_{12}H_4O_4 \cdot C_{12}H_6O_4 = 2\,C_{12}H_5O_4,$$

Chlorchinon-Chlorhydrochinon:

$$C_{12}(H_3Cl)O_4 \cdot C_{12}(H_5Cl)O_4 = 2\,C_{12}(H_4Cl)O_4,$$

Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon:

$$C_{12}(H_2Cl_2)O_4 \cdot C_{12}(H_4Cl_2)O_4 = 2\,C_{12}(H_3Cl_2)O_4,$$

Trichlorchinon-Trichlorhydrochinon:

$$C_{12}(HCl_3)O_4 \cdot C_{12}(H_3Cl_3)O_4 = 2\,C_{12}(H_2Cl_3)O_4,$$

Perchlorchinon-Perchlorhydrochinon (?):

$$C_{12}Cl_4O_4 \cdot C_{12}(H_2Cl_4)O_4 = 2\,C_{12}(HCl_4)O_4\ (?).$$

Wenn diese Vorstellungsweise über die Zusammensetzung jener Verbindungen die richtige ist, so lässt sich erwarten, dass ausser den obigen noch mehrere andere existiren, z. B. ein Chlorchinon-Dichlorhydrochinon: $C_{12}(H_3Cl)O_4 \cdot C_{12}(H_4Cl_2)O_4 = C_{24}H_7Cl_3O_8$, ferner ein Chinon-Dichlorhydrochinon: $C_{12}H_4O_4 \cdot C_{12}(H_4Cl_2)O_4 = 2\,C_{12}H_4ClO_4$, welches demnach gleiche empirische Zusammensetzung mit dem Chlorchinon-Chlorhydrochinon haben würde, sowie ein Chinon-Perchlorhydrochinon: $C_{12}H_4O_4 \cdot C_{12}(H_2Cl_4)O_4 = 2\,C_{12}H_3Cl_2O_4$, dessen empirische Zusammensetzung der des Dichlorchinon-Dichlorhydrochinons gleichkommt, u. s. w. Da, wie wir später sehen werden, das Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon durch directe Vereinigung seiner beiden näheren Bestandtheile entsteht, so lässt sich vermuthen, dass die gleich zusammengesetzte Verbindung, worin aber die Elemente anders geordnet sind, nämlich Chinon-Perchlorhydrochinon, auf gleiche Weise durch geeignete Behandlung einer Mischung von Chinon und Perchlorhydrochinon sich erzeugt. In dieser Richtung noch anzustellende Versuche möchten vielleicht zu weiteren interessanten Resultaten führen.

## Hydrochinon.

Farbloses Hydrochinon. — Zusammensetzung: $C_{12}H_6O_4$. Dieser in farblosen Prismen krystallisirende Körper entsteht aus dem Chinon durch verschiedene Reductionsmittel, z. B. schweflige Säure, Selen- und Tellurwasserstoff und Zinnchlorür, sowie auch neben vielen anderen Verbindungen als Hauptproduct bei der trockenen Destillation der Chinasäure. — Am besten bereitet man es aus dem Chinon, indem man in eine warm gesättigte wässerige Lösung desselben, welche ausserdem noch ungelöstes Chinon suspendirt enthält, so lange schwefligsaures

Gas leitet, bis die erst dunkel gefärbte Lösung farblos geworden und alles Chinon aufgelöst ist ($C_{12}H_4O_4 + 2HO + 2SO_2 = C_{12}H_6O_2 + 2SO_3$). Das so gebildete Hydrochinon krystallisirt nach dem Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme aus. Die auf einem Filter gesammelten Krystalle werden mit wenig eiskaltem Wasser gewaschen und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt. Es schiesst daraus beim Erkalten in farblosen, durchsichtigen, sehr regelmässigen sechsseitigen Prismen mit schief angesetzter Endfläche an.

Das Hydrochinon ist geruchlos, hat einen süsslichen Geschmack, reagirt neutral und löst sich leicht in Wasser und Alkohol, besonders in den heissen Flüssigkeiten. Es ist leicht schmelzbar, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Zwischen zwei Schalen erhitzt, sublimirt es in glänzenden Krystallblättern, ähnlich wie Benzoësäure. Durch rasches, starkes Erhitzen zerlegt es sich partiell in Chinon und grünes Chinon-Hydrochinon. — Mit Ammoniak versetzt, färbt sich seine Lösung sogleich von der Oberfläche an braunroth, und hinterlässt dann nach dem Verdunsten eine braune, huminähnliche Masse. — Besonders interessant ist sein Verhalten gegen mehrere oxydirende Substanzen, z. B. Eisenchlorid, Salpetersäure, chromsaures Kali u. a., welche seine Lösung dunkel braunroth färben und es dabei in hernach auskrystallisirendes grünes Chinon-Hydrochinon verwandeln.

Eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd färbt sich mit Hydrochinonlösung sogleich tief safrangelb, beim Erhitzen scheidet sich daraus rothes Kupferoxydul ab unter Verflüchtigung von Chinon. — Essigsaures Bleioxyd wird von wässerigem Hydrochinon nicht gefällt, mischt man aber allmälig verdünntes Ammoniak hinzu, so entsteht ein sehr voluminöser, blassgelber Niederschlag, der nach kurzer Zeit stark zusammensinkt und sich in ein gelbgrünes schweres Pulver verwandelt. Derselbe zersetzt sich beim Trocknen, färbt sich braun und riecht nach Chinon. Eine beständigere krystallisirte Verbindung von essigsaurem Bleioxyd mit Hydrochinon von der Zusammensetzung: $2(PbO \cdot C_4H_3O_3) + C_{12}H_6O_4 + 3HO$, erhält man durch Auflösen von Hydrochinon in einer mässig concentrirten warmen Lösung von essigsaurem Bleioxyd. Dieselbe krystallisirt beim Erkalten in schiefen rhombischen Prismen aus, ist schwer löslich in kaltem, leicht löslich in siedendem Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol. Von kochendem Alkohol und Aether wird sie zersetzt. Die Krystalle verlieren bei 100° C. ihr Wasser und werden milchweiss mit Beibehaltung der Form, selbst noch bei 180° C. Stärker erhitzt, schmelzen sie und zersetzen sich. Wird die concentrirte Lösung derselben mit Chinonlösung vermischt, so scheidet sich reines grünes Chinon-Hydrochinon aus. — Das Hydrochinon vereinigt sich mit Schwefelwasserstoff in zwei Verhältnissen zu krystallisirenden Verbindungen.

Das rhomboëdrische Hydrochinon-Sulfhydrat, $3(C_{12}H_6O_4) + 2HS$, entsteht, wenn in eine kalte gesättigte Lösung von farblosem Hydrochinon Schwefelwasserstoff geleitet wird. Die Verbindung fängt

sogleich an, sich in kleinen glänzenden Krystallen abzuscheiden. Erwärmt man darauf die Flüssigkeit gelinde, während man fortwährend Gas hindurchströmen lässt, so löst sich das Krystallpulver wieder auf, und beim langsamen Erkalten schiesst die Verbindung in sehr regelmässigen farblosen durchsichtigen Rhomboëdern an, sehr ähnlich kleinen Kalkspathrhomboëdern. Rasch zwischen Papier ausgepresst und im Vacuum getrocknet, sind sie geruchlos und erhalten sich trocken unverändert. Mit Wasser benetzt, zerlegen sie sich rasch unter Ausgabe von Schwefelwasserstoff.

Das prismatische Hydrochinon-Sulfhydrat, $2\,C_{12}H_6O_4 + HS$, scheidet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine bei ohngefähr $40^0$ C. gesättigte Lösung von Hydrochinon in kleinen farblosen platten Prismen ab, die durch Umkrystallisiren aus der Mutterlauge beim langsamen Erkalten von ansehnlicher Grösse erhalten werden. Sein Verhalten ist dem des vorigen gleich.

## Chinon-Hydrochinon.

Grünes Hydrochinon. — Zusammensetzung: $C_{12}H_5O_4 = C_{12}H_4O_4 \,.\, C_{12}H_6O_4$. Wie schon oben erwähnt, bildet sich dieser schöne Körper aus dem Hydrochinon durch Behandlung verschiedener Oxydationsmittel, die demselben 1 At. Wasserstoff entziehen. Man erhält es ebenfalls durch Vermischen von Chinonlösung mit so viel wässeriger schwefliger Säure, Zinnchlorür, oder auch mit einer Lösung von farblosem Hydrochinon, bis die Flüssigkeit dunkelbraunroth geworden ist. Es scheidet sich dann alsbald in langen, prachtvoll grünen Krystallen ab. Aehnlich wirken noch viele andere reducirende Substanzen, Zinnchlorür, schwefelsaures Eisenoxydul, der durch Electrolyse entbundene Wasserstoff im *status nascens* u. s. w. auf Chinon.

Am zweckmässigsten bereitet man sich jene Verbindung auf folgende Weise. Man theilt eine concentrirte warme Chinonlösung (wozu man mit Vortheil die ameisensäurehaltige Chinonlösung benutzen kann, die man bei der Bereitung des Chinons erhält) in zwei Theile, versetzt die eine Hälfte mit so viel wässeriger schwefliger Säure, als gerade zur Bildung von farblosem Hydrochinon erforderlich ist (bis die Flüssigkeit farblos geworden ist und noch nicht nach schwefliger Säure riecht), und setzt dann die andere Hälfte hinzu. Beim Erkalten scheidet sich dann das Chinon-Hydrochinon in langen, prachtvoll grünen, metallglänzenden Prismen ab, dem Murexid ähnlich.

Dieser Körper besitzt einen stechenden Geschmack und schwachen Geruch nach Chinon; er ist in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht löslich mit tief braunrother Farbe. Alkohol und Aether lösen es leicht mit gelber, Ammoniak mit tief grüner Farbe, welche letztere Lösung an der Luft schnell dunkel braunroth wird. Er schmilzt schon bei gelinder Wärme zu einem braunen Liquidum und sublimirt dabei partiell in grünen Blättchen; ein Theil zersetzt sich unter Bildung von Chinon.

Beim Kochen der Lösung destillirt Chinon über, und Hydrochinon bleibt mit einer braunen theerartigen Substanz im Rückstande.

Wird seine alkoholische Lösung mit essigsaurem Bleioxyd vermischt, so bildet sich auf Zusatz von Ammoniak ein lebhaft grüner Niederschlag, der schnell schmutzig grau wird. — Schweflige Säure führt das Chinon-Hydrochinon leicht in farbloses Hydrochinon über. Durch Schwefelwasserstoff wird es in gelbes Sulfhydrochinon (s. d. S. 457) verwandelt.

## Chlorhydrochinon.

Farbloses Chlorhydrochinon. — Zusammensetzung: $C_{12}(H_5Cl)O_4$. — Es bildet sich durch Auflösen von Chlorchinon in kalter verdünnter schwefliger Säure, sowie durch Behandlung von Chinon mit Chlorwasserstoffsäure: $C_{12}H_4O_4 + HCl = C_{12}(H_5Cl)O_4$. Das Chinon färbt sich beim Uebergiessen mit concentrirter Salzsäure sogleich grünlich schwarz, und löst sich dann zu einer erst röthlich braunen, dann farblos werdenden Flüssigkeit, während der Geruch des Chinons verschwindet. Beim Verdunsten in gelinder Wärme krystallisirt das Chlorhydrochinon in strahlig vereinigten farblosen Prismen aus, die sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether lösen. Es besitzt einen eigenthümlichen, jedoch schwachen Geruch und süsslichen, zugleich brennenden Geschmack, ist leicht schmelzbar und verflüchtigt sich unter partieller Zersetzung in farblosen glänzenden Blättchen.

Wird seine wässerige Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so scheidet sich metallisches Silber theils als Spiegel, theils in Krystallflittern ab. — Mit Eisenchlorid färbt sich dieselbe dunkel braunroth, wird dann milchig und setzt dunkel braunrothe Oeltropfen ab, die nach kurzer Zeit zu einer grünlich braunen, krystallinischen Masse erstarren. Diese sind das

## Chlorchinon-Chlorhydrochinon,

auch braunes Chlorhydrochinon genannt. — Zusammensetzung: $C_{12}(H_4Cl)O_4 = C_{12}(H_3Cl)O_4 \cdot C_{12}(H_5Cl)O_4$. Jene Bildung geht nach folgender Gleichung vor sich: $2\,C_{12}(H_5Cl)O_4 + Fe_2Cl_3 = C_{12}(H_3Cl)O_4 \cdot C_{12}(H_5Cl)O_4 + HCl + 2\,FeCl$. — Es bildet sich ebenfalls direct aus dem Chinon, wenn dieses mit weniger Salzsäure übergossen wird, als zur Umwandlung in farbloses Chlorhydrochinon erforderlich ist: $4\,C_{12}H_4O_4 + 2\,HCl = C_{12}(H_3Cl)O_4 \cdot C_{12}(H_5Cl)O_4 + C_{12}H_4O_4 \cdot C_{12}H_6O_4$. Wie diese Gleichung zeigt, entsteht dabei gleichzeitig grünes Chinon-Hydrochinon, von dem es sich durch Auswaschen des erhaltenen, auf dem Filter gesammelten, grünlich schwarzen Breies mit kaltem Wasser und verdünntem Alkohol trennen lässt.

Das Chlorchinon-Chlorhydrochinon ist ziemlich flüchtig. Ueberlässt man es, in einem Glasrohr eingeschlossen, eine Zeitlang sich selbst, so sublimirt es in sehr zarten, langen braunen Nadeln, die im hohen

Grade die Eigenschaft haben, die Haut dunkelpurpurroth zu färben. Es ist in Wasser und Weingeist löslich.

## Dichlorhydrochinon.

Farbloses Dichlorhydrochinon. — Zusammensetzung: $C_{12}(H_4Cl_2)O_4$. — Seine Bildungsweise ist der des Hydrochinons und Chlorhydrochinons analog. Dichlorchinon löst sich beim Erhitzen mit concentrirter wässeriger schwefliger Säure zu einer farblosen Flüssigkeit, woraus beim Erkalten das Dichlorhydrochinon in langen sternförmig gruppirten Nadeln oder in kurzen dicken Prismen auskrystallisirt, die man durch Waschen mit kaltem Wasser reinigt, worin es sehr wenig löslich ist. Es löst sich dagegen leicht in siedendem Wasser sowie in Alkohol, Aether und erwärmter Essigsäure. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man es in schönen perlmutterglänzenden Krystallen. Es ist fast geruchlos, besitzt einen brennend aromatischen Geschmack, fängt bei 120° C. an in zarten Nadeln zu sublimiren und schmilzt bei 164° C. zu einer röthlich braunen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder farblos wird. Auf Platinblech erhitzt, verflüchtigt es sich in weissen, aromatisch riechenden Dämpfen, und verbrennt mit stark leuchtender, grün gesäumter Flamme.

Mit verdünnter Kalilauge bildet es eine farblose Lösung, die in Berührung mit Luft erst grün, dann roth wird, und woraus sich nach kurzer Zeit ein violettes Pulver abscheidet. — Auch von Ammoniak wird es mit gelber Farbe gelöst. Die Flüssigkeit färbt sich an der Luft bald intensiv roth, worauf Salzsäure einen bräunlichen Niederschlag erzeugt, ein Gemenge von einer amorphen und einer krystallinischen Substanz. — Es löst sich ferner in warmer concentrirter Schwefelsäure ohne Veränderung auf, und scheidet sich während des Erkaltens, besonders wenn die Säure Gelegenheit findet, Wasser aufzunehmen, wieder krystallinisch aus. — Starke, selbst kochende Salzsäure lässt es unverändert, nur ein geringer Theil wird gelöst. — Salpetersäure, Eisenchlorid und salpetersaures Silberoxyd verwandeln es in Dichlorchinon oder in violettes Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon.

## Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon.

Violettes oder gelbes Dichlorhydrochinon. — Zusammensetzung der violetten Verbindung: $C_{12}(H_3Cl_2)O_4 + 2HO = C_{12}(H_2Cl_2)O_4 . C_{12}(H_4Cl_2)O_4 + 4HO$. Die gelbe Verbindung ist wasserfrei. — Erstere kann auf zweierlei Weise dargestellt werden, sowohl durch warme Digestion von Dichlorchinon mit einer Lösung von farblosem Dichlorhydrochinon, als auch durch Vermischen der letzteren heissen Lösung mit oxydirenden Substanzen, am besten mit Eisenchlorid. In beiden Fällen wird eine tiefbraune Lösung erhalten, aus der sich beim Erkalten das violette Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon in Krystallen abscheidet. Sie können durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Mutterlauge befreit werden. — Die Krystalle sind gewöhn-

lich kleine, dunkelviolette, sternförmig gruppirte Prismen; hat man die Verbindung durch Vermischen einer heissen concentrirten Lösung von farblosem Dichlorhydrochinon mit Eisenchlorid dargestellt, so krystallisirt sie in langen platten, schwarzgrünen Nadeln von gleicher Schönheit, wie das grüne Chinon-Hydrochinon. Es ist jedoch schwierig, den rechten Punkt zu treffen, wo man mit dem Zusatz von Eisenchlorid aufhören muss, um weder farbloses Dichlorhydrochinon, noch Dichlorchinon beigemischt zu erhalten.

Das Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon hat einen brennend aromatischen Geschmack und schwachen, dem Dichlorchinon ähnlichen Geruch, ist in kaltem Wasser fast unlöslich. Von siedendem Wasser wird es gelöst, ebenso von heisser Essigsäure; aus letzterer Lösung scheidet es sich beim Erkalten theils unverändert, theils wasserfrei mit gelber Farbe ab. Alkohol, Aether und concentrirte Schwefelsäure entziehen ihm ebenfalls Wasser und lösen es dann mit gelber Farbe. — Verdünnte Salpetersäure wirkt nicht verändernd darauf ein; concentrirte verwandelt es in Dichlorchinon. — In verdünntem Ammoniak löst es sich mit prachtvoll chromgrüner Farbe, einige Augenblicke später wird die Lösung rubinroth, und auf Zusatz von Salzsäure entsteht dann ein voluminöser, blass cochenillerother Niederschlag. Ganz ähnlich verhält es sich gegen Kali, nur wird die Lösung hernach durch Salzsäure nicht gefällt.

An der Luft erhalten sich die Krystalle des Dichlorchinon-Dichlorhydrochinons unverändert, aber beim Trocknen über Schwefelsäure, sowie auch beim Erwärmen auf 70° C. verlieren sie ihr Wasser, und werden dann gelb, ohne ihre Form zu ändern.

Die wasserfreie gelbe Verbindung wird bei 110° C. roth, nimmt aber beim Abkühlen die frühere Farbe wieder an. Bei 120° C. schmilzt sie zu einer rothen Flüssigkeit und zerfällt dabei in Dichlorchinon und farbloses Dichlorhydrochinon. Im Uebrigen verhält es sich ebenso wie die wasserhaltige Verbindung. Aus der heissen wässerigen Lösung krystallisirt es theilweise wieder mit Krystallwasser und violetter Farbe aus.

## Trichlorhydrochinon.

Farbloses Trichlorhydrochinon. — Zusammensetzung: $C_{12}(H_3Cl_3)O_4$. Es entsteht aus dem Trichlorchinon beim Erhitzen mit wässeriger schwefliger Säure, und scheidet sich dann aus der farblosen Flüssigkeit nach dem Eindampfen im Wasserbade grösstentheils in schweren ölartigen Tropfen ab, die beim Erkalten krystallinisch erstarren. Ein Theil desselben krystallisirt dabei sogleich in farblosen Blättern oder platten Prismen. Die einmal abgeschiedene Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, und kann daher ohne Verlust durch Waschen mit Wasser von der anhängenden Schwefelsäure gereinigt werden. In siedendem Wasser schmilzt es und löst sich allmälig zu einer farblosen Flüssigkeit, aus der es nach dem Erkalten nur dann theilweise wieder auskrystallisirt, wenn dieselbe ganz gesättigt war. Es löst sich leicht in

Alkohol und Aether. Die Lösungen reagiren stark sauer, und geben mit essigsaurem Bleioxyd einen weissen Niederschlag. Es schmilzt etwas über 130° C. und sublimirt in zarten farblosen, irisirenden Blättchen. Es besitzt einen sehr schwachen, aromatischen Geruch und brennenden Geschmack, der hauptsächlich zum Vorschein kommt, wenn es, mit Alkohol befeuchtet, auf die Zunge gebracht wird.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es ohne Zersetzung gelöst. — Concentrirte Salpetersäure verwandelt es in Trichlorchinon. — Kalilauge löst es zu einer farblosen Flüssigkeit, welche an der Luft zuerst grün, dann roth und zuletzt braun wird. Auf Zusatz von Salzsäure entsteht dann ein voluminöser brauner Niederschlag, welcher sich beim Kochen in ein schweres krystallinisches Pulver verwandelt, in dem sich unter dem Mikroskop zwei deutlich verschiedene Körper unterscheiden lassen. Aehnlich verhält es sich gegen Ammoniak.

Vermischt man die Lösung des Trichlorhydrochinons in verdünntem Alkohol mit salpetersaurem Silberoxyd, so scheidet sich nach einigen Minuten, schneller beim Erwärmen, ein Silberspiegel aus und beim Erkalten der rasch filtrirten Flüssigkeit setzen sich kleine gelbe Krystallblättchen ab. Dieselben Blättchen erhält man aus der wässerigen Trichlorchinonlösung mit Eisenchlorid, wobei die Lösung anfangs tiefbraun gefärbt wird. Wahrscheinlich sind dieselben identisch mit dem von Woskresensky entdeckten gelben

### Trichlorchinon-Trichlorhydrochinon,

welches derselbe Chlorchinoyl genannt hat.

Zusammensetzung: $C_{12}H_2Cl_3O_4 = C_{12}(HCl_3)O_4 . C_{12}(H_3Cl_3)O_4$. — Woskresensky erhielt diesen Körper, indem er über kalt gehaltenes Chinon) langsam Chlorgas leitete, und nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber war, das Product im Chlorgasstrom sublimirte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet er gelbe, silberglänzende Blättchen, welche einige Grade über 100° C. schmelzen, und dann sublimiren. Derselbe besitzt einen eigenthümlichen, penetranten aromatischen Geruch, löst sich selbst in kochendem Wasser nur wenig, dagegen leicht in Aether und heissem Alkohol, woraus er durch Wasser gefällt werden kann. Seine Lösungen reagiren neutral, und bringen in Metallsalzen keinen Niederschlag hervor. Organische Materien sollen davon dunkelroth gefärbt werden.

### Tetrachlorhydrochinon (Chlorhydroanil).

Zusammensetzung: $C_{12}(H_2Cl_4)O_4$. — Diese von Städeler entdeckte Verbindung entsteht durch Kochen von Chloranil mit wässeriger schwefliger Säure, wobei sich die gelbe Farbe der Krystalle allmälig in eine bräunlich weisse verwandelt. Wenn dieselbe durch Kochen mit schwefliger Säure nicht weiter verändert wird, so filtrirt man das gebildete, ungelöst gebliebene Chlorhydroanil nach dem Erkalten ab, wäscht

es mit kaltem Wasser aus, und löst es, nachdem es getrocknet, in einer Mischung von Aether und schwachem Weingeist. Beim Verdunsten dieser Lösung schiesst es in zarten perlmutterglänzenden, zu Gruppen vereinigten Blättern an, welche, in Menge gesehen, noch immer eine bräunlich weisse Farbe haben. Dieser färbende Körper bleibt beim Auflösen in siedender concentrirter Essigsäure als eine bräunliche, klebende Masse zurück, und die davon getrennte Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einem Magma von zarten weissen Krystallblättern.

Das Chlorhydroanil ist geruch- und geschmacklos, in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich. Die Lösungen röthen Lackmus und werden durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt. Es verändert sich nicht bei 150° C.; bei 160° C. färbt es sich schwach braun, zwischen 215° und 220° C. wird es dunkelbraun und beginnt ziemlich rasch zu sublimiren. Noch stärker erhitzt, schmilzt es, und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. In einem Luftstrom sublimirt es in langen platten farblosen Nadeln.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es selbst in der Wärme nicht verändert. In verdünnter kalter Kalilauge löst es sich leicht ohne Färbung, und wird daraus durch Säuren unverändert und krystallinisch wieder abgeschieden. Aus einer in der Wärme gesättigten Kalilösung schiesst ein nicht näher untersuchtes Kalisalz in prismatischen, wenig gefärbten Krystallen an, welches die Flüssigkeit oft ganz erstarren macht. In Berührung mit der Luft färben sich aber beide, die Lösung wie die Krystalle roth. — Ammoniak löst es, namentlich beim Erwärmen, mit gelber Farbe; beim Uebersättigen mit Salzsäure färbt sich die Lösung violett, ohne dass sich ein Niederschlag abscheidet. Wird die ammoniakalische Lösung mit Chlorcalcium vermischt, so bildet sich nach einiger Zeit ein krystallinischer Niederschlag, der sich in Berührung mit Luft rasch verändert. Die ammoniakalische Lösung selbst, in einer flachen Schale der Einwirkung der Luft ausgesetzt, färbt sich zuerst grün, dann roth, wobei gleichzeitig eine chromgrüne krystallinische Substanz sich ausscheidet. — Unterchlorigsaures Natron färbt das Chlorhydroanil tief grün, ohne es zu lösen, der neu gebildete Körper besteht aus sehr zarten mikroskopischen Prismen. Grössere Krystalle davon erhält man durch Vermischen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Chlorhydroanil mit einigen Tropfen unterchlorigsaurem Natron. Diese Substanz ist in Wasser und Alkohol löslich; beim Erhitzen in einem Glasrohr sublimirt Chloranil mit Zurücklassung einer kohligen Masse.

Wird Chlorhydroanil mit Wasser übergossen, welches etwas Eisenchlorid oder verdünnte Salpetersäure enthält, so färbt es sich beim Erwärmen sogleich gelb. Ebenso wirkt salpetersaures Silberoxyd, wenn es seiner Lösung in schwachem Alkohol zugemischt wird. Dabei scheidet sich metallisches Silber als Spiegel oder graues Pulver ab, und aus der siedend filtrirten Lösung krystallisiren beim Erkalten sehr zarte,

gelbe, rhombische Tafeln, die Chloranil-Chlorhydroanil, $C_{12} Cl_4 O_4 . C_{12}(H_2 Cl_4) O_4$, zu sein scheinen.

Zur allgemeinen Charakteristik der Chinone und Hydrochinone verdient noch Folgendes bemerkt zu werden. Städeler hat bereits in seiner vortrefflichen Arbeit über die Chlorchinone und Hydrochinone darauf aufmerksam gemacht, dass die Chlorchinone dem Chinon um so ähnlicher sind, je weniger Chloratome sie enthalten, dass ferner bei den Chlorhydrochinonen die Löslichkeit im Wasser in demselben Maasse abnimmt, als sie an Chlor reicher sind, dass die Chlorchinone gar nicht, oder nur schwach sauer reagiren, die Chlorhydrochinone dagegen deutlich saure Eigenschaften besitzen, überhaupt den Charakter von schwachen Säuren haben, und mit essigsaurem Bleioxyd weisse Niederschläge erzeugen.

Es ist ferner beachtenswerth, dass nach Städelers Versuchen, die Chlorchinone sich mit Salzsäure nicht ebenso verbinden wie das Chinon, und dass sich auf diesem Wege die Chlorhydrochinone nicht darstellen lassen.

Bei Untersuchung der Frage nach der chemischen Constitution des Chinons und seiner Abkömmlinge, zu deren gründlicher Erörterung es trotz des reichlichen Materials noch immer an den nöthigen Anhaltspunkten fehlt, muss das Verhalten des Chloranils gegen Kali und Ammoniak in besonderem Grade unsere Aufmerksamkeit in Anspruch nehmen, denn wir entnehmen daraus, dass das Chloranil die Hälfte seiner Chloratome weniger fest gebunden, und überhaupt wohl in ganz anderer Verbindungsweise enthält, als die andere Hälfte. Wenn nun, wie man annehmen muss, das Chinon und Chloranil gleiche Constitution besitzen, so darf man schliessen, dass auch in jenen nicht alle vier Wasserstoffatome gleiche Functionen haben. Wir würden dennoch in dem Chinon die substitutionsfähige Atomgruppe $C_{12} H_2 O_4$ gewisser Maassen als Radical desselben, wie seiner Abkömmlinge, betrachten können:

| | |
|---|---|
| Chinon . . . . . | $(C_{12} H_2 O_4) H_2$, |
| Dichlorchinon . . | $(C_{12} H_2 O_4) Cl_2$, |
| Trichlorchinon . . | $(C_{12} \left\{ \begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix} \right\} O_4) Cl_2$, |
| Chloranil . . . . | $(C_{12} Cl_2 O_4) Cl_2$, |
| Chloranilsäure . . | $2 HO . (C_{12} Cl_2 O_4) O_2$, |
| Chloramilaminsäure | $HO . (C_{12} Cl_2 O_4) \left\{ \begin{matrix} H_2 N \\ O \end{matrix} \right\}$, |
| Chloramilamid . . | $(C_{12} Cl_2 O_4) (H_2 N)_2$. |

Es ist oben beim Dichlorchinon und Trichlorchinon bemerkt, dass Kalilauge zersetzend auf dieselben einwirkt, und dass aus den so erhaltenen Lösungen Kalisalze noch unbekannter Säuren auskrystallisiren. Je weniger zu bezweifeln sein möchte, dass die in diesen Salzen enthaltenen

Säuren bezüglich ihrer Zusammensetzung zu dem Dichlorchinon und Trichlorchinon in demselben Verhältniss stehen, wie die Chloranilsäure zum Chloranil, desto grössere Wahrscheinlichkeit ist vorhanden, dass es gelingen werde, durch passende Oxydationsmittel auch das Chinon selbst in eine Chinonsäure von der Zusammensetzung: $2\,HO\,.\,C_{12}\,H_2\,O_6$ zu verwandeln. Dieselbe liesse sich vielleicht auch noch auf anderem Wege, nämlich durch Einwirkung von Wasserstoff im *status nascens* auf Chloranilsäure oder chloranilsaures Kali gewinnen: $2\,KO\,.\,C_{12}\,Cl_2\,O_6 + 4\,H = 2\,KO\,.\,C_{12}\,H_2\,O_6 + 2\,HCl$.

Bei den künftigen Versuchen, die chemische Constitution des Chinons und seiner Abkömmlinge festzustellen, ist noch ein anderer Punkt nicht aus den Augen zu verlieren, nämlich dass die Zusammensetzung der meisten jener Verbindung gestatten, das Atomgewicht derselben halb so gross anzunehmen. Allerdings scheint der Annahme, dass das Chinon und Chloranil nach den Formeln $C_6\,H_2\,O_2$ und $C_6\,Cl_2\,O_2$ zusammengesetzt seien, die Zusammensetzung des Chlorchinons, Trichlorchinons und einiger Hydrochinone zu widersprechen, doch würde sich z. B. das Trichlorchinon auch wohl als eine Doppelverbindung $= (C_6\,H\,O_2)\,Cl\,.\,(C_6\,Cl\,O_2)\,Cl$ betrachten lassen, und in ähnlicher Weise auch die übrigen.

Jene Bemerkungen mögen genügen, um zu zeigen, wie viel noch zu erforschen übrig ist, um die chemische Natur und Constitution der Chinone festzustellen.

## Kreosot.

Es ist schon oben erwähnt, dass das käufliche, liquide, nicht ganz reine Phenyloxydhydrat unter dem Namen Kreosot in den Handel gebracht wird, dass aber die Substanz, welche Reichenbach, der Entdecker des eigentlichen Kreosots, mit diesem Namen belegt hat, dem Phenyloxydhydrat nur ähnlich, keineswegs jedoch damit identisch ist. Beide besitzen in gleichem Grade die Eigenschaft, leicht faulende organische Stoffe, z. B. Fleisch, wenn dasselbe damit eingerieben wird, vor Fäulniss zu schützen; daher der Name Kreosot (von κρέας, das Fleisch, und σώζω, ich bewahre). Wenn man sie deshalb auch beide im eigentlichsten Sinne des Wortes Kreosote nennen dürfte, so bezeichnen wir doch mit diesem Namen in der Chemie zunächst nur die eine von Reichenbach in dem durch trockne Destillation des Buchenholzes erhaltenen Theer entdeckte Verbindung. Es möge hier beiläufig die Bemerkung Platz finden, dass in dem Rauch unserer mit Holz, namentlich Buchenholz gespeisten Oefen und Heerde Kreosot enthalten ist, und dass derselbe hierdurch hauptsächlich die Eigenschaft erhält, Fleisch, welches längere Zeit darin verweilt hat, vor Fäulniss zu schützen.

Auffallender Weise ist das Kreosot seit seiner Entdeckung von Reichenbach im Jahre 1833 zwanzig Jahre lang fast völlig unbeach-

tet geblieben; erst in der neueren Zeit haben Völkel, v. Gorup Besanez und Fairlie durch ihre Untersuchungen weiteres Licht über diesen Körper verbreitet. Diese drei Chemiker sind indess bezüglich der Zusammensetzung des Kreosots zu verschiedenen Resultaten gelangt, weshalb diese Frage gegenwärtig noch als eine offene anzusehen ist.

Völkel hat aus mehreren, unter sich gut übereinstimmenden Analysen die Formel: $C_{24}H_{14}O_5$ für die Zusammensetzung des Kreosots berechnet, dabei übrigens schon beobachtet, dass dasselbe bei der Rectification eine partielle Zersetzung erleidet. v. Gorup Besanez, dessen analytischen Resultate von denen Völkels sehr abweichen, hat daraus die Formel: $C_{26}H_{16}O_4$ abgeleitet, und glaubt, die Richtigkeit derselben durch die Zusammensetzung der Zersetzungsproducte erwiesen zu haben, welche daraus durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure entstehen (s. weiter unten). Endlich hat Fairlie beobachtet, dass viele Sorten aus dem Steinkohlentheer bereiteten, käuflichen sogenannten Kreosots, ausser dem Hauptbestandtheil, Phenyloxydhydrat, noch eine homologe Verbindung von der Zusammensetzung: $C_{14}H_8O_2$ enthalten, welche in fast allen Eigenschaften mit dem aus Buchenholztheer gewonnenen Reichenbach'schen Kreosot genau übereinstimmt, und dass dieser Körper, das Kresyloxydhydrat, $C_{14}H_7O . HO$, bei der Rectification in Luft enthaltenden Gefässen eine theilweise Zersetzung erleidet, welche ein Herabgehen des Siedepunktes zur Folge hat, indem sich daraus durch Oxydation unter Absonderung eines geringen schwarzen Rückstandes Wasser und Phenyloxydhydrat bilden. Diese Beobachtung macht es erklärlich, weshalb die früheren Analysen zu so abweichenden Resultaten geführt haben; denn dieselben sind offenbar mit einer unreinen gemengten Substanz angestellt gewesen.

Von physiologischem Interesse ist die von Städeler gemachte Beobachtung, dass der Kuhharn, wie der von Menschen und Pferden, neben Phenyloxydhydrat einen kohlenstoffreicheren, diesem sehr ähnlichen Körper enthält von schwach sauren Eigenschaften, den derselbe Taurylsäure genannt hat, und der, wie es scheint, mit dem Kreosot identisch ist (vgl. Annal. d. Chem. Bd. 77, S. 17 ff.).

Das reine Kreosot (Kresyloxydhydrat) ist eine ölartige, farblose, nicht oder erst nach längerer Zeit etwas dunkelnde, das Licht stark brechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, rauchartigem, und zwar von dem des Phenyloxydhydrats sehr verschiedenem Geruch und beissendem, brennendem Geschmack, in Wasser wenig löslich, mit Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff in allen Verhältnissen mischbar. In gewöhnlicher Essigsäure löst es sich nur zum Theil, in concentrirterer vollständig. Es hat 1,04 specif. Gewicht bei 11,5° C., siedet bei 203° C. und lässt sich in einer Atmosphäre von Wasserstoff unverändert destilliren. Wie durch seinen höheren Siedepunkt unterscheidet es sich von dem Phenyloxydhydrat auch noch wesentlich dadurch, dass es auch bei sehr niede-

ren Temperaturen nicht fest wird. — Entzündet, brennt es mit leuchtender Flamme.

Zur Darstellung jener Verbindung dient sowohl das käufliche rohe, aus Buchenholztheer bereitete Kreosot, welches in Böhmen und Mähren bereitet wird und durch Batka in Prag zu beziehen ist, wie auch die aus Steinkohlentheer gewonnene, eben so genannte Substanz. Ersteres Rohproduct, welches übrigens fast alle Eigenschaften des reinen Kreosots besitzt, ist ein Gemenge verschiedener Verbindungen, die sich zum grössten Theile durch fractionirte Destillation trennen lassen. Dasselbe geräth, nach v. Gorup, schon bei 90° C. in schwaches Sieden, wobei eine milchig trübe Flüssigkeit, Wasser mit einem leichteren stinkenden Oele, übergeht. Unter fortdauerndem Sieden steigt das Thermometer alsbald auf 160° C. und das Sieden hört dann eine Zeitlang beinahe ganz auf. (Das zwischen 120° und 160° C. Uebergegangene ist klar und besitzt einen eigenthümlichen, von dem des rohen Products verschiedenen Geruch.) Bei 199° C. wird das Sieden wieder stärker und es destillirt nun eine Flüssigkeit in öligen Streifen rasch über, während der Siedepunkt bei 203,5° C. einige Zeit stationär bleibt. Derselbe steigt nachher langsam auf 208° C. und während der Destillation des letzten Restes auf 216° C.

Das zwischen 203° und 208° C. Ueberdestillirte, welches bei Weitem den grössten Theil der Gesammtmasse ausmacht, wird gesondert aufgefangen, dann abermals rectificirt, und diese Operation, nachdem das Destillat einige Tage in einem luftdicht verschlossenen Gefässe über geschmolzenem Chlorcalcium gestanden hat, nochmals wiederholt. Das so erhaltene Kreosot besitzt die obigen Eigenschaften. Es ist bemerkenswerth, dass, wie v. Gorup bemerkt, der Siedepunkt desselben, welcher anfangs auf 203°,5 C. eine Zeitlang stationär bleibt, während der Destillation langsam steigt. Diese Angabe steht im Widerspruche mit der von Fairlie gemachten Beobachtung, wonach derselbe in Folge einer Oxydation fällt.

Nach Fairlie gewinnt man das reine, bei 203° C. siedende Kresyloxydhydrat von der Zusammensetzung: $C_{14}H_7O.HO$, aus manchen Sorten des rohen Phenyloxydhydrats, wenn man die zwischen 200° C. und 224° C. abdestillirten Portionen gesondert auffängt und wiederholt rectificirt, bis man ein bei circa 203° C. siedendes Product erhält. Da, wie schon bemerkt, das siedende Kresyloxydhydrat durch den Sauerstoff der Luft oxydirt wird, so muss jenes Product zuletzt in einer Atmosphäre von Wasserstoff noch einige Male rectificirt werden. Dabei geht gewöhnlich nur eine geringe Menge unterhalb 200° C. über; dieselbe wird beseitigt, und dasjenige gesondert aufgefangen, was bei 200° C. überdestillirt. Fairlie hat nämlich bei dieser Gelegenheit beobachtet, dass jener Körper, wie auch das Phenyloxydhydrat, und wahrscheinlich alle flüchtige Verbindungen in einer Wasserstoffatmosphäre einen um mehrere Grade

niederen Siedepunkt zeigen, als bei der Destillation in lufthaltigen Gefässen. Bei dem Kresyloxydhydrat beträgt diese Differenz 3°C.

Ueber das chemische Verhalten des unreinen Kreosots und des reinen Kresyloxydhydrats stimmen die Angaben von Reichenbach, v. Gorup-Besanez und Fairlie gut überein. Es löst, wie das Phenyloxydhydrat, eine Menge von Stoffen auf, so das Jod mit rothbrauner Farbe schon in der Kälte, in der Wärme auch Phosphor mit dunkelgelber Farbe, ferner Schwefel, mit dem es sich erst gelb, dann grün und zuletzt rothbraun färbt. Beim Erkalten setzt es zuerst geschmolzenen Schwefel ab, dann füllt sich die Flüssigkeit mit Schwefelkrystallen. Auch verschiedene Säuren und Salze, z. B. Oxalsäure, Weinsäure, Traubensäure, Citronsäure, Benzoësäure, Stearinsäure, essigsaures Kali, essigsaures Bleioxyd u. a., werden von heissem Kreosot aufgenommen und scheiden sich beim Erkalten grösstentheils krystallisirt wieder aus. Es ist ferner ein Lösungsmittel für verschiedene Harze und Farbstoffe (Indigo). Es coagulirt Eiweiss, wie das Phenyloxydhydrat.

Von diesem unterscheidet sich das Kreosot, ausser durch seinen höheren Siedepunkt und der Unfähigkeit, zu krystallisiren, auch noch durch sein Verhalten gegen Eisenchloridlösung. Wie oben erwähnt, wird das Phenyloxydhydrat durch dieses Salz violett-blau gefärbt, das Kreosot hingegen erleidet dadurch keine Farbenveränderung. Auch färbt sich ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenholzspan in Berührung mit Kreosot, nicht wie durch Phenyloxydhydrat violett oder blau, sondern höchstens schwach grünlich, welche Färbung die Salzsäure häufig für sich allein schon bewirkt.

Verwandlungen des Kreosots. Die Veränderungen, welche das Kreosot durch verschiedene Oxydationsmittel erleidet, sind sehr ähnlich denjenigen, welche wir oben S. 398 beim Phenyloxydhydrat kennen gelernt haben; die Oxydationsproducte sind auch hier noch wenig untersucht. — Salpetersaures Silberoxyd wird von Kreosot beim Erwärmen unter Bildung eines schönen Silberspiegels reducirt. — Frisch gefälltes Silberoxyd, wenn man Kreosot tropfenweise darauf fallen lässt, erhitzt sich damit bis zur Entzündung und Explosion. Dabei entsteht neben metallischem Silber noch oxalsaures Silberoxyd. Wird umgekehrt zu Kreosot das Silberoxyd in kleineren Portionen gegeben, so ist die Einwirkung weniger heftig, und es entstehen dann ausserdem harzartige Producte, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol trennen lassen. — Auch die Gold-, Platin-, Quecksilberoxyd- und übermangansauren Salze geben leicht Sauerstoff an jene Verbindung ab. — Eine Mischung von Schwefelsäure mit chromsaurem Kali oder Braunstein bewirkt Verharzung unter Bildung geringer Mengen aromatisch riechender Oele. — Bleihyperoxyd lässt sowohl das reine Kreosot, wie auch seine Lösung in Essigsäure unverändert. — Concentrirte Salpetersäure bewirkt unter Erhitzung und schwacher Gasentwickelung Verharzung, nachdem es sich anfangs roth, dann schwarzbraun gefärbt

hat. — Wird rauchende Salpetersäure tropfenweise zu Kreosot gebracht, in einem Gefässe, welches von Aussen durch Eis gut abgekühlt wird, so nimmt es eine dunkelrothe Farbe an, und wenn etwa ein ihm gleiches Volumen Säure eingetragen ist, theilt sich die Flüssigkeit in zwei Schichten, eine obere von tief rother Farbe, und eine untere schwarze, theerartige. Die obere Schicht, davon abgenommen, erstarrt beim Neutralisiren mit Kalilauge zu einer krystallinischen Masse, welche sich schwer in kaltem, aber leicht in heissem Wasser löst (Fairlie). Eine von Fairlie ausgeführte Kalibestimmung passt auf die Formel: $KO . C_{14}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ 3\,NO_4 \end{matrix}\right\}O$.

Chlorgas, durch Kreosot geleitet, bewirkt zuerst eine milchige Trübung, dann wird die Flüssigkeit bräunlich und endlich purpurroth, während gleichzeitig Salzsäuregas in bedeutender Menge entweicht. Es ist noch nicht gelungen, aus dem Product eine krystallinische Verbindung, noch überhaupt einen Körper von bestimmter chemischer Zusammensetzung zu erhalten.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Kreosot unter schwacher Wärmeentwickelung zu einer purpurvioletten Flüssigkeit, die, mit Wasser verdünnt und hernach mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, ein lösliches Barytsalz giebt, welches nach dem Verdampfen als weisse körnige Masse zurück bleibt. Seine Zusammensetzung scheint der Formel: $BaO . SO_3 + C_{14}H_7O . SO_3$, zu entsprechen.

Kalihydrat wird von Kreosot zu einem klaren Liquidum gelöst, welches sich indess allmälig bräunlich färbt. Aus der Auflösung desselben in wässeriger Kalilauge destillirt das Kreosot beim Kochen, wie es scheint, unverändert ab. Aus der Auflösung des Kreosots in concentrirter wässeriger Kalilauge von 1,25 specif. Gewicht scheidet sich nach 24 Stunden eine krystallinische Verbindung ab, welche auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmt. Dieselbe ist jedoch sehr unbeständig, auch bildet sich nur wenig davon. — Wird Kreosot mit alkoholischer Kalilauge destillirt, so erfolgt eine theilweise Zersetzung und mit dem Alkohol geht ein aromatisch riechendes Oel über. Schmelzendes Kalihydrat, wie Aetzkalk, zerlegen das Kreosot beim Erhitzen ebenfalls.

Ammoniakflüssigkeit löst es eben so wenig, wie das Phenyloxydhydrat (Fairlie).

v. Gorup Besanez hat aus dem noch unreinen Kreosot, welches er der Formel: $C_{26}H_{16}O_4$, entsprechend zusammengesetzt fand, durch Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salzsäure zwei dem Chloranil in ihrem Ansehen und Eigenschaften ähnliche Verbindungen dargestellt, das Pentachlorxylon, $C_{26}H_7Cl_5O_6$, und das Hexachlorxylon, $C_{26}H_6Cl_6O_6$, und aus letzterem durch Behandlung mit wässeriger schwefliger Säure wiederum einen dem Hydrochinon entsprechenden Körper, das Hexachlorhydrochinon, erhalten, von der Zusammensetzung: $C_{26}H_{10}Cl_6O_6$. Letzterer krystallisirt in farblosen, glasglänzenden, zolllangen Na-

deln, der Benzoësäure sehr ähnlich; er verwandelt sich leicht, z. B. durch Kochen mit Wasser, Behandlung mit Essigsäure, Erwärmen mit salpetersaurem Silberoxyd in eine violette oder gelbe Verbindung, von der Gorup Besanez vermuthet, dass sie hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu dem Hexachlorhydrochinon in der nämlichen Beziehung stehe, wie das violette und gelbe Dichlorchinon-Dichlorhydrochinon zu dem Dichlorhydrochinon.

Obgleich die von demselben erhaltenen analytischen Resultate mit den angegebenen Formeln des Hexachlorxylons und Hexachlorhydroxylons sehr gut übereinstimmen, so lassen doch die von Fairlie gemachten Beobachtungen über die Veränderung, welche das Kresyloxydhydrat beim Destilliren erleidet, vermuthen, dass bei Wiederholung jener Versuche mit reinem Kresyloxydhydrat andere Resultate gewonnen werden.

## Tolyl.

Mit diesem Namen bezeichne ich den nach der Formel: $C_{14}H_7$, zusammengesetzten Kohlenwasserstoff, welcher als Radical im Toluol, Tolyloxydhydrat u. a. enthalten ist. Wie man sieht, hat dieses Radical dieselbe Zusammensetzung, wie das Kresyl, und man würde beide gewiss für identisch halten, wenn nicht ihre ebenfalls gleichzusammengesetzten Oxydhydrate, das Tolyloxydhydrat und Kresyloxydhydrat, zwei ganz verschiedene Körper wären. So auffallend eine solche für diesen speciellen Fall noch nicht erklärte Isomerie ist, so steht diese Beobachtung doch wenigstens nicht vereinzelt da. Auch das Vinyl, $C_4H_3$, z. B. ist mit dem Acetyl isomer. Die gänzliche Verschiedenheit ihrer Verbindungen findet hier eine genügende Erklärung durch die hinlänglich begründete Annahme, dass das Acetyl Methyl in gepaarter Verbindung mit zwei Atomen Kohlenstoff enthält, $(C_2H_3)\frown C_2$, und sich demnach den gepaarten Metallradicalen, Kakodyl, Stibmethyl ff. anschliesst, während, wie es scheint, im Vinyl alle vier Kohlenstoffatome, ähnlich wie im Aethyl, gleiche Funktionen haben. Auch beim Tolyl und Kresyl dürfte vielleicht die verschiedene Natur ihrer analogen Verbindungen am einfachsten dadurch zu erklären sein, dass dieselben ihre näheren Bestandtheile auf verschiedene Weise gruppirt enthalten. Man könnte sich vorstellen, dass das eine Radical das Homologon vom Phenyl sei, wie sich in der Formel: $C_{14}H_7$, ausspricht, wogegen das andere Radical sich etwa als Phenyl betrachten liesse, worin 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Methyl ersetzt ist: $C_{12}\left\{\begin{matrix} H_4 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} = C_{14}H_7$. — Ich bemerke hierbei jedoch ausdrücklich, dass die oben geäusserte Vorstellung jeder thatsächlichen Begründung entbehrt, und nur deshalb ausgesprochen ist, um zu zeigen, dass die Annahme einer verschiedenen Gruppirung der näheren Bestandtheile des Tolyls und Kresyls überhaupt möglich sei.

**FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN**

in Braunschweig

empfehlen folgende für Lehrzwecke an Universitäten, Lyceen, Gymnasien, Gewerbe-, Real- und Bürgerschulen geeignete Lehrbücher zur Berücksichtigung für den

# neu beginnenden Cursus des Unterrichts.

Jede Buchhandlung ist in den Stand gesetzt, auf 6 auf einmal bezogene Exemplare eines dieser Werke ein Frei-Exemplar zu geben.

Assmann, Prof. Dr. W., Abriss der allgemeinen Geschichte in zusammenhangender Darstellung auf geographischer Grundlage. Ein Leitfaden für mittlere und höhere Lehranstalten. 2te Auflage. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 20 Ggr.

Assmann, Prof. Dr. W., Handbuch der allgemeinen Geschichte. Für höhere Lehranstalten und zur Selbstbelehrung für Gebildete. Zwei Bände (4 Theile, jeder zu etwa 20 Bogen). Erster Theil. Geschichte des Alterthums. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 20 Ggr.

———, Kleine Weltgeschichte oder Geschichts-Katechismus in Gedächtnissversen zu Assmann's Abriss und Handbuch der allgemeinen Geschichte. Schulausgabe mit Anmerkungen unter dem Texte. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 6 Ggr.

Beer, Dr. A., Einleitung in die höhere Optik. Mit 212 in den Text eingedruckten Holzschnitten und 2 Tafeln mit 50 Abbildungen in Kupferstich. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Beer, Dr. A., Grundriss des photometrischen Calcüles. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinp. geh. Preis 1 Thlr.

Bergmann, Prof. Dr. Carl, Lehrbuch der Medicina forensis für Juristen. Mit 39 erläuternden Abbildungen in Holzstich. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Bruns, Prof. Dr. V., Lehrbuch der allgemeinen Anatomie des Menschen. Nach eigenen Untersuchungen zum Gebrauche bei Vorlesungen, sowie zum Selbstudium für praktische Aerzte und Wundärzte bearbeitet. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Byron, Mazeppa, a Poem. Mit Worterklärung und einer Lebensskizze des Dichters von H. M. Melford. 12. geh. Preis 6 Ggr.

Ciceronis, M. T., de officiis libri tres. Ad solam priscorum exemplarium fidem recensuit, adiectisque I. M. Heusingeri, et suis adnotat. Explicatores editurus erat I. Fr. Heusinger. Editionem a Conr. Heusingero, Iac. Fr. filio, curatam repetivit suisque animadversionibus auxit Car. Timoth. Zumptius. gr. 8. geh. Preis 3 Thlr. 12 Ggr.

Ciceronis, M. T., de officiis libri tres, cum selectis I. M. et I. F. Heusingerorum suisque notis scholarum in usum iterum edidit C. T. Zumptius. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Cicero's Rede für Sextus Roscius aus Ameria. Mit Einleitung und Commentar von Hofrath u. Prof. Dr. E. Osenbrüggen. 8. geh. Preis 16 Ggr.

Curtii Rufi de gestis Alexandri magni regis Macedonum libri qui supersunt octo. Ad fidem codicum manuscriptorum et olim adhibitorum et recens collatorum Florentinorum et Bernensium recensuit et commentario instruxit Car. Timoth. Zumptius. Accedit tabula geographica expeditionum regis Alexandri. gr. 8. Fein Velinp. geh. Preis 4 Thlr.

———, Ausgabe zum Schulgebrauch mit einem deutschen erklärenden Commentar von C. G. Zumpt. Nebst einer Karte von den Zügen Alexanders des Grossen. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

Duhamel, Lehrbuch der reinen Mechanik. Deutsch bearbeitet für Universitäten, polytechnische und Kriegsschulen, sowie zum Selbstunterrichte von Wilh. Wagner. Zwei Theile in einem Bande nebst Zusätzen nach der zweiten Auflage des Originals. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 16 Ggr.

Duhamel, Lehrbuch der Differential- und Integral-Rechnung mit vielen analytischen und geometrischen Anwendungen. Deutsch von Wilhelm Wagner. In zwei Theilen. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erste Lieferung. Preis 16 Ggr.

Fischer, J. G., Naturgeschichtliches Lesebuch für Schule und Haus, oder anschauliche leichtfassliche Belehrungen über die vornehmsten Gegenstände aus dem Thier-, Pflanzen- und Mineralreiche. Mit 66 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zweite Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Fliedner, Dr. C., Aufgaben aus der Physik nebst ihren Auflösungen. Zum Gebrauche für Lehrer und Schüler in höheren Unterrichts-Anstalten und besonders beim Selbstunterrichte bearbeitet. Mit 91 in den Text eingedruckten Holzschnitten und einem Anhang, physikalische Tabellen enthaltend. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Fresenius, Prof. Dr. C. R., Lehrbuch der Chemie für Landwirthe, Forstmänner und Cameralisten, zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbstunterrichte. Mit zahlreichen Abbildungen in Holzstich. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 16 Ggr.

Fresenius, Prof. Dr. C. R., Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, oder die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen. Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Dritte sehr vermehrte und verbesserte Auflage. gr. 8. geh. In zwei Hälften. Preis complet 3 Thlr. 8 Ggr.

Fresenius, Prof. Dr. C. R., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, oder die Lehre von den Operationen, von den Reagentien und von dem Verhalten der bekannteren Körper zu Reagentien, sowie systematisches Verfahren zur Auffindung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen. Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten und einem Vorwort von Justus Liebig. Achte vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

Frick, Prof. Dr. J., Physikalische Technik oder Anleitung zur Anstellung von physikalischen Versuchen und zur Herstellung von physikalischen Apparaten mit möglichst einfachen Mitteln. Mit 568 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Fries, Dr. K. F. E., Lehrbuch des Wiesenbaues. Für Landwirthe, Forstmänner, Cameralisten und Techniker. Zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbstunterrichte. Mit 207 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Gottlieb, D. J., Lehrbuch der reinen und technischen Chemie. Zum Gebrauche an Real- und Gewerbeschulen, Lyceen, Gymnasien etc. und zum Selbstunterrichte Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Hamm, Dr. Wilhelm, Die Grundzüge der Landwirthschaft. Ein Lehrbuch für den Selbstunterricht und zum Gebrauch in landwirthschaftlichen Lehranstalten. Nach Girardin und Du Breuil's Cours élémentaire d'agriculture selbständig bearbeitet. Zwei Bände. Mit 1334 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. geh. Preis complet 8 Thlr.

Hellmuth, J. H., Volks-Naturlehre. Funfzehnte sehr vermehrte Auflage. Nach dem Tode des Verfassers zum achten Male bearbeitet von J. G. Fischer. Auch unter dem Titel: Elementar-Naturlehre für Lehrer an Seminarien und gehobenen Volksschulen, wie auch zum Schul- und Selbstunterrichte methodisch bearbeitet. 26 Bogen Druck-Velinpap. Mit 294 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. geh. Preis 1 Thlr.

Henle, Prof. Dr. J., Handbuch der systematischen Anatomie des Menschen. In drei Bänden. Erster Band. Erste Abtheilung: Knochenlehre. Mit 290 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 12 Ggr.

Henle, Prof. Dr. J., Handbuch der rationellen Pathologie. Erster Band: Einleitung und allgemeiner Theil. Dritte Auflage. Zweiter Band: Specieller Theil (in zwei Abtheilungen, erste Abthlng. in zweiter Auflage). gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 9 Thlr. 12 Ggr.

Ingerslev, Dr. C. F., Lateinisch-deutsches Schul-Wörterbuch. Lexikon-Octav. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 20 Ggr.
In eleg. Pergamentband. Preis 2 Thlr. 6 Ggr.

Justini historiae Philippicae. Zum Gebrauch für die Schüler der mittleren Gymnasialklassen bearbeitet von Dr. G. H. Th. Hartwig. Erste Abtheilung. Liber I—XII. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 8 Ggr.

Knapp, Prof. Dr. F., Lehrbuch der chemischen Technologie, zum Unterricht und Selbstudium bearbeitet. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. In drei Bänden. gr. 8. geh.
Preis des 1sten Bandes 3 Thlr., des 2ten Bandes 5 Thlr.

Kolbe, Dr. Hermann, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie. In zwei Bänden. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zugleich als dritter und vierter Band zu Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie. Erschienen ist: 1. — 4 Lieferung.
Preis jeder Lieferung 12 Ggr.

Kopp, Dr. H., Einleitung in die Krystallographie und in die krystallographische Kenntniss der wichtigeren Substanzen. Mit einem Atlas von 21 Kupfertafeln und 7 lithographirten Tafeln, Netze zu Krystallmodellen enthaltend. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 3 Thlr. 16 Ggr.
Preis für den Atlas von 21 Kupfertafeln und 7 lithographirten Tafeln mit Netzen aparte, quer 4. geh. Preis 1 Thlr. 20 Ggr.
» für die 7 Tafeln, Netze zu Krystallmodellen aparte, quer 4. geh. Preis 8 Ggr.

Liebig, Justus von, Die Grundsätze der Agriculturchemie mit Rücksicht auf die in England angestellten Untersuchungen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Liebig, Justus von, Anleitung zur Analyse organischer Körper. Mit 82 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage gr. 8. Fein Velinpap. geh.
Preis 16 Ggr.; in engl. Leinen gebunden 20 Ggr.

Liebig, Justus von, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. Sechste Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh.
Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Liebig, Justus von, Die Thier-Chemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erste Abtheilung.
Preis 1 Thlr. 8 Ggr.

Liebig, Justus von, Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung im thierischen Organismus. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Löwig, Prof. Dr. Carl, Grundriss der organischen Chemie. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 8 Ggr.

Madvig, Prof. Dr. J. N., Lateinische Sprachlehre für Schulen. Zweite Auflage. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.
Es sind vom Herrn Verfasser Vorkehrungen getroffen, welche den Gebrauch der ersten Auflage neben dem der zweiten vermitteln (s. Vorrede pag. VI) und in Berücksichtigung dieses Umstandes dürfte es von Interesse sein und die Einführung des Buches in die Schulen noch mehr erleichtern, dass wir einen Rest Exemplare erster Auflage auf 8 Ggr. im Preise herabsetzen.

Madvig, Prof. Dr. J. N., Bemerkungen über verschiedene Punkte des Systems der lateinischen Sprache und einige Einzelheiten derselben. Als Beilage zu seiner lateinischen Sprachlehre für Schulen. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 8 Ggr.

**Madvig**, Prof. Dr. J. N., Syntax der griechischen Sprache, besonders der attischen Sprachform, für Schulen. gr. 8. geh. Preis 20 Ggr.

**Melford**, H. M., Englisches Lesebuch, enthaltend eine zweckmässige, zur Beförderung der Fortschritte in dieser Sprache besonders dienliche Sammlung von Lese- und Uebersetzungsstücken, aus den besten neueren englischen Prosaisten und Dichtern gezogen, nach stufenweiser Schwierigkeit geordnet, mit zahlreichen unter dem Texte angebrachten Bedeutungen der Wörter, sowie mit lebensgeschichtlichen Anmerkungen versehen. Mit einem Vorworte von K. F. Ch. Wagner. Vierte vermehrte und verbesserte Auflage. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 18 Ggr.

**Mohl**, Hugo von, Grundzüge der Anatomie und Physiologie der vegetabilischen Zelle. Aus Rud. Wagner's Handwörterbuche der Physiologie besonders abgedruckt. Mit einer Kupfertafel und 52 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinp. geh. Preis 1 Thlr.

**Mohr**, Dr. F., Commentar zur Preuss. Pharmacopoe, nebst Uebersetzung des Textes. Nach der sechsten Auflage der Pharmacopoea Borussica bearbeitet. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Zwei Bände. Preis 5 Thlr. 8 Ggr.

**Mohr**, Dr. F., Lehrbuch der pharmaceutischen Technik. Nach eigenen Erfahrungen bearbeitet. Für Apotheker, Chemiker, chemische Fabrikanten, Aerzte und Medicinalbeamte. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 441, darunter 169 neuen, in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

**Moll**, C. L. und F. Reuleaux, Constructionslehre für den Maschinenbau. Zwei Bände. Erster Band, nebst einem Atlas von 35 Tafeln in Imperial-Format und zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erschienen ist:
Erste Lieferung mit 10 Tafeln. Preis 3 Thlr. 16 Ggr.

**Moll**, C. L. und F. Reuleaux, Die Festigkeit der Materialien, namentlich des Guss- und Schmiedeeisens. Zunächst für Ingenieure und polytechnische Schulen. Besonderer Abdruck aus der „Constructionslehre für den Maschinenbau". Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

**Moll-Delaunay**, Die reine und angewandte Elementar-Mechanik. Für Gewerbe- und Realschulen, sowie für den Selbstunterricht. Zum Theil auf Grundlage von Delaunay's „Cours élémentaire de Mécanique" bearbeitet. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Erste Lieferung, enthaltend: Die Statik fester Körper. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

**Müller-Pouillet**, Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Zwei Bände, zusammen 89 Bogen gr. 8. (mit 1404 in den Text eingedruckten Holzschnitten, 5 farbigen und 3 schwarzen Kupfertafeln) enthaltend. Satinirtes Velinpap. geh. Compl. Preis 6 Thlr. 16 Ggr.

**Müller**, Prof. Dr. J., Supplemente zur ersten Auflage von Müller-Pouillet's Lehrbuch der Physik und Meteorologie. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

———, Desgleichen zur zweiten Auflage etc. etc. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

**Müller**, Prof. Dr. J., Grundriss der Physik und Meteorologie. Für Lyceen, Gymnasien, Gewerbe- und Realschulen, sowie zum Selbstunterrichte. Mit 556 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Vierte vermehrte u. verbesserte Aufl. gr. 8. Fein Velinp. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

**Müller**, Prof. Dr. J., Bericht über die neuesten Fortschritte der Physik. In ihrem Zusammenhange dargestellt. In zwei Bänden. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Erster Band complet. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 5 Thlr.

**Müller**, Prof. Dr. J., Elemente der ebenen Geometrie, für Schulen bearbeitet. Mit in den Text gedruckten Abbildungen. 8. geh. Preis 4 Ggr.

Müller, Dr. J., Elemente der ebenen Trigonometrie, für Schulen bearbeitet. Mit in den Text gedruckten Abbildungen. 8. geh. Preis 4 Ggr.

Müller, Dr. J., Elemente der sphärischen Trigonometrie, für Schulen bearbeitet. Mit in den Text gedruckten Abbildungen. 8. geh. Preis 4 Ggr.

Oersted, H. C., Der mechanische Theil der Naturlehre. Mit 248 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Orfila, M., Lehrbuch der Toxicologie. Nach der fünften, umgearbeiteten, verbesserten und vielfach vermehrten Auflage aus dem Französischen mit selbständigen Zusätzen bearbeitet von Dr. G. Krupp. Zwei Bände. gr 8. Velinpap. geh. Preis 5 Thlr.

Otto, Prof. Dr. F. J., Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe. Zum Gebrauche bei Vorlesungen über landwirthschaftliche Gewerbe und zum Selbstunterricht für Landwirthe, Cameralisten und Techniker. Vierte durch Nachträge vermehrte Auflage, bearbeitet unter Mitwirkung von Prof. C. Siemens. In zwei Abtheilungen. Mit 4 Stahlstichtafeln in quer Folio und 255 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis des completen Werkes 5 Thlr.

Otto-Graham's ausführliches Lehrbuch der Chemie. Dritte umgearbeitete Auflage. Erster und zweiter Theil, die anorganische Chemie enthaltend. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Satinirt. Velinpap. geh. In Lieferungen von 6 Bogen oder in Doppellieferungen von 12 Bogen. Preis für jede Lieferung 12 Ggr. Erschienen ist: Zweiten Bandes erste bis einundzwanzigste Lieferung. (Bd. II. Abthlg. 1, Liefrg. 1 — 8; Abth. 2, Liefrg. 1 — 9; Abth. 3, Liefrg. 1 — 4.) Dritter und vierter Band, die organische Chemie enthaltend, siehe unter Kolbe.

Ovid's Metamorphosen im Auszuge, zum Gebrauch auf Schulen, bearbeitet von A. C. Meinecke. Dritte Auflage, durchgesehen und berichtigt von Dr. F. G. Schneidewin. 8. Preis 12 Ggr.

Pape, Dr. W., Handwörterbuch der griechischen Sprache. In vier Bänden. Lexikon-Octav. Erster und zweiter Band, jeder von 90 Bogen, das griechisch-deutsche Wörterbuch; dritter Band von 29 Bogen, die griechischen Eigennamen (Zweite überall berichtigte und vermehrte Auflage); vierter Band von 56 Bogen, das deutsch-griechische Wörterbuch enthaltend. Subscriptionspreise: Für das ganze Werk von vier Bänden 10 Thlr. Für das griechisch-deutsche Wörterbuch von zwei Bänden 6 Thlr. Für das Wörterbuch der griechischen Eigennamen $1\frac{1}{3}$ Thlr. Für das deutsch-griechische Wörterbuch $2\frac{2}{3}$ Thlr.

Plagge, Dr. M. W., Handbuch der Pharmakodynamik für Aerzte, Wundärzte und Studirende. Nach den neuesten Erfahrungen des In- und Auslandes, wie auch nach eigener dreissigjähriger Erfahrung am Krankenbette kritisch bearbeitet. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Plagge, Dr. M. W., Arzneiverordnungslehre, kritische, ärztliche und wundärztliche. Nach dem heutigen Standpunkte der Chemie und Medicin und mit besonderer Rücksicht auf Einfachheit und Wohlfeilheit der Verordnungen bearbeitet. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

Poppleton, G., und J. Bettac, Englische Sprachlehre für Deutsche, mit Beispielen zur Erläuterung und Uebungen zur Anwendung der gegebenen Regeln. Neunte verbesserte und vermehrte Auflage. 8. Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Pressler, Max. Rob., Der Messknecht und sein Praktikum. Ein populäres und universelles Mess- und Berechnungs - Brieftascheninstrument und Taschenhandbuch zur vereinfachten und selbständigen Erledigung der im bürgerlichen, technischen und wissenschaftlichen Leben vorkommenden und ohne specifische Hülfsmittel schwer oder gar nicht ausführbaren Arbeiten der gesammten Mathematik. Für Gelehrt und Ungelehrt in allen Gebieten der Praxis, vornehmlich in denen der Staats-, Land-

und Forstwirthschaft, des Militär-, Ingenieur-, Maschinen- und Fabrikwesens; Strassen-, Eisenbahn-, Berg-, Hoch- und Wasserbaues u. s. w.; sowie für gewerbliche und humanistische Schulen aller Art. Zweite gänzlich umgearbeitete und bedeutend vervollkommnete Auflage. Mit 483 in den Text eingedruckten Holzschnitten und dem fertigen Messknechts-Instrumente. 8. Velinpap. In Pergamentband 2 Thlr. 16 Ggr.
In englisch Leinen gebunden 2 Thlr. 12 Ggr.

Regnault, Victor und Adolph Strecker. Kurzes Lehrbuch der Chemie. In zwei Bänden. Erster Band, zweite Auflage. Anorganische Chemie. Zweiter Band. Organische Chemie von Adolph Strecker. Erster Bd. gr. 12. Sat. Velinpap. Mit 142 Holzschnitten. Preis 2 Thlr. Zweiter Bd. gr. 12. Sat. Velinpap. Mit 41 Holzsch. Preis 1 Thlr. 12 Ggr.

Rose, Prof. Heinrich, Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zwei Bände. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erster Band: die Lehre von den qualitativen chemisch-analytischen Untersuchungen. Preis 4 Thlr. Zweiter Band: die Lehre von den quantitativen chemisch-analytischen Untersuchungen. Preis 4 Thlr. 16 Ggr.

______, Nachträge. S. Weber etc.

Ruete, Prof. Dr. C. G. T., Lehrbuch der Ophthalmologie für Aerzte und Studirende. In zwei Bänden. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erster Band (in 2 Lieferungen) und zweiten Bandes erste und zweite Lieferung. Preis jeder Lieferung 1 Thlr. 4 Ggr.

Scheerer, Prof. Dr. Th., Lehrbuch der Metallurgie, mit besonderer Hinsicht auf chemische und physikalische Principien. In zwei Bänden. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. 1. Band (1.—7. Lieferung) und 2. Band (1. u. 2. Lieferung). gr. 8. Fein Velinpap. geh.
Preis 4 Thlr. 12 Ggr.

Scheerer, Prof. Dr. Th., Löthrohrbuch. Eine Anleitung zum Gebrauch des Löthrohrs, nebst Beschreibung der vorzüglichsten Löthrohrgebläse. Für Chemiker, Mineralogen, Metallurgen, Metallarbeiter und andere Techniker, sowie zum Unterrichte auf Berg-, Forst- und landwirthschaftlichen Akademieen, polytechnischen Lehranstalten, Gewerbeschulen u. s. w. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. 8. Fein Velinpap. geh.
Preis 12 Ggr., elegant gebunden 16 Ggr.

Schleiden, Dr. M. J., Die Physiologie der Pflanzen und Thiere und Theorie der Pflanzencultur. Für Landwirthe bearbeitet. Mit 161 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh.
Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Schmid, Dr. E, E., Physik, anorganische Chemie und Mineralogie. Für Landwirthe bearbeitet. Mit 258 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Schmid, Dr. E. E., Organische Chemie, Meteorologie, Geognosie, Bodenkunde und Düngerlehre. Für Landwirthe bearbeitet. Mit 38 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh.
Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Die vorstehenden 3 Werke von Schleiden und Schmid sind auch unter folgendem Gesammt-Titel erschienen:

Encyclopädie der gesammten theoretischen Naturwissenschaften in ihrer Anwendung auf die Landwirthschaft. Von Dr. M. J. Schleiden und Dr. E. E. Schmid. Mit 500 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Drei Bände. Preis 7½ Thlr.

Schlömilch, Dr. Oskar, Compendium der höheren Analysis. Mit 64 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Schödler, Dr. Fr., Das Buch der Natur, die Lehren der Physik, Astronomie, Chemie, Mineralogie, Geologie, Physiologie, Botanik und Zoologie umfassend. Allen Freunden der Naturwissenschaft, insbesondere

den Gymnasien, Real- uud höheren Bürgerschulen gewidmet. Achte verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 378 in den Text eingedruckten Holzschnitten, Sternkarten und einer geognostischen Tafel in Farbendruck. Ein starker Band in gross Median, auf feinem satinirten Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 12 Ggr.

Scholl, E. F., Der Führer des Maschinisten. Anleitung zur Kenntniss, zur Wahl, zum Ankaufe, zur Aufstellung, Wartung, Instanderhaltung und Feuerung der Dampfmaschinen, der Dampfkessel und Triebwerke. Ein Hand- und Hülfsbuch für Heizer, Dampfmaschinenwärter, angehende Mechaniker, Fabrikherren und technische Behörden. Nach selbstständiger Erfahrung bearbeitet. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 242 in den Text eingedruckten Holzschnitten. 8. cart. Fein Velinpap. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

Siebold, Eduard Casp. Jac. v., Lehrbuch der Geburtshülfe. Zum Gebrauche bei academischen Vorlesungen und zu eigenem Studium. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 108 grösstentheils nach Originalzeichnungen angefertigten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 16 Ggr.

Stammer, Dr. Karl, Leitfaden bei den praktischen Arbeiten im chemischen Laboratorium. Zum Gebrauche beim Unterricht in der unorganischen Chemie an Gewerbe- und Realschulen. 8. Velinpap. geh. Preis 12 Ggr.

Stöckhardt, Dr. J. A., Die Schule der Chemie, oder erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente. Zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung, insbesondere für angehende Apotheker, Landwirthe, Gewerbtreibende etc. Achte, umgearbeitete Auflage. Mit 286 neu gestochenen in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh.
Preis 2 Thlr. Elegant geb. Preis 2 Thlr. 8 Ggr.

Taciti, C. Cornelii, de vita et moribus Cn. Iulii Agricolae liber. Ad fidem codicum denuo collatorum recensuit et commentariis enarravit Fr. Carolus Wex. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Taciti, C. Cornelii, de vita et moribus Cn. Iulii Agricolae liber. Nach kritisch berichtigtem Texte erklärt von Fr. Carl Wex. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 8 Ggr.

Taciti, C. Cornelii, de vita et moribus Cn. Iulii Agricolae liber. Recensuit Fr. Carolus Wex. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 3 Ggr.

Thieme, Dr. F. W., Neues und vollständiges Hand-Wörterbuch der Englischen und Deutschen Sprache. Mit genauer Angabe von Genitiven, Pluralen und Unregelmässigkeiten der Substantiva, Steigerung der Adjectiva und den unregelmässigen Formen der Verba, die sowohl der alphabetischen Ordnung nach als auch bei ihren Wurzeln aufgeführt sind nebst Bezeichnung der Aussprache und steter Anführung der grammatischen Construction. In zwei Theilen. Fünfte Stereotypausgabe. 8. Velinpap. Preis 2 Thlr. In engl. Halbfranzbd. $2^1/_3$ Thlr.

Tregder, P. H., Handbuch der griechischen und lateinischen Literaturgeschichte. Zum Schulgebrauch. Frei für deutsche Schulzwecke bearbeitet von E. Vollbehr. 8. Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

Valentin, Prof. Dr. G., Grundriss der Physiologie des Menschen. Für das erste Studium und zur Selbstbelehrung. Mit 6 Tafeln in Stahlstich, einer colorirten Tafel und 619 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Vierte gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 4 Thlr.

Valentin, Prof. Dr. G., Lehrbuch der Physiologie des Menschen. Für Aerzte und Studirende. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. Zwei Bände. Mit 3 Kupfertafeln und 630 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 11 Thlr. 16 Ggr.

**Valentin, Prof. Dr. G.,** Nachträge zur zweiten Auflage vom Lehrbuche der Physiologie des Menschen. Die wichtigsten während des Druckes und bis Ende 1850 veröffentlichten Thatsachen enthaltend. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

**Vogt, Carl,** Lehrbuch der Geologie und Petrefactenkunde. Zum Gebrauch bei Vorlesungen und zum Selbstunterricht. Zwei Bände. Mit 16 Kupfertafeln und 1136 Illustrationen in Holzstich. Zweite vermehrte und gänzlich umgearbeitete Auflage. gr. 8. Sat. Velinpap. geh. Preis für das vollständige Werk 7 Thlr. 12 Ggr.

**Vogt, C.,** Natürliche Geschichte der Schöpfung des Weltalls, der Erde und der auf ihr befindlichen Organismen, begründet auf die durch die Wissenschaft errungenen Thatsachen. Aus dem Englischen nach der sechsten Auflage. Mit 134 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 16 Ggr.

**Wagner, K. F. Ch.,** Theoretisch-praktische Schulgrammatik der englischen Sprache für jüngere Anfänger. Dritte vermehrte und verbesserte Auflage. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 20 Ggr.

**Wagner, K. F. Ch.,** Neue englische Sprachlehre für die Deutschen. Erster oder theoretischer Theil. Fünfte Auflage. Zweiter oder angewandter Theil, welcher Uebungen über die einzelnen Regeln enthält. Vierte Auflage. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

**Weber, R.,** Atomgewichtstabellen zur Berechnung der bei analytisch chemischen Untersuchungen erhaltenen Resultate. Zugleich als Nachtrag zum Handbuche der analytischen Chemie von Heinrich Rose. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 16 Ggr.

**Weisbach, Prof. J.,** Lehrbuch der Ingenieur- und Maschinenmechanik. Mit den nöthigen Hülfslehren aus der Analysis für den Unterricht an technischen Lehranstalten, sowie zum Gebrauch für Techniker bearbeitet. Zweite verbesserte und vervollständigte Auflage. In drei Theilen. Mit gegen 2000 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erschienen ist: Bd. I., Preis $3\frac{2}{3}$ Thlr. Bd. II., Preis 4 Thlr. Bd. III., 1 — 8. Liefrg. Preis jeder Lieferung 12 Ggr.

**Weisbach, Prof. Dr. J.,** Der Ingenieur, Sammlung von Tafeln, Formeln und Regeln der Arithmetik, Geometrie und Mechanik. Für praktische Geometer, Mechaniker, Baumeister und Techniker überhaupt bearbeitet. Zweite unveränderte Auflage. Mit 282 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Taschenformat. Preis geh. $1\frac{1}{2}$ Thlr., in engl. Leinen geb. $1\frac{2}{3}$ Thlr.

**Weisbach, Prof. Dr J.,** Die ersten Grundlehren der höheren Analysis oder Differential- und Integralrechnung. Für das Studium der praktischen Mechanik und Naturlehre möglichst populär bearbeitet. Mit 38 in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 8 Ggr.

**Weller, F. E.,** Methodischer Leitfaden zum gründlichen Unterricht in der Geometrie für Bürger-, Real- und Gewerbeschulen, Schullehrer-Seminarien und Gymnasien bearbeitet. In zwei Abtheilungen. Erste Abtheilung: Ebene Geometrie. Zweite Abtheilung: Körperliche Geometrie. Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten. 8. Fein Velinpap. geh. Preis jeder Abtheilung 12 Ggr.

**Weller, F. E.,** Ausführliches Lehrbuch der ebenen und körperlichen Geometrie zum gründlichen Unterricht an Bürger-, Real-, und Gewerbeschulen, Schullehrer-Seminarien und Gymnasien, sowie zum Selbstunterricht, nach einem streng genetischen Verfahren bearbeitet. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Mit 380 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Preis 2 Thlr.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Ankündigung.

# Lehrbuch der pharmaceutischen Technik.

Nach eigenen Erfahrungen bearbeitet von

Dr. Friedrich Mohr,

Königlich Preussischem Medicinalrath, pharmaceutischem Mitglied des Medicinal-Collegiums zu Coblenz, Hofapotheker Sr. Königl. Hoheit des Prinzen von Preussen daselbst, und vieler gelehrten Gesellschaften Mitglied und Ehrenmitglied.

Für

Apotheker, Chemiker, chemische Fabrikanten, Aerzte und Medicinal-Beamte.

**ZWEITE VERMEHRTE UND VERBESSERTE AUFLAGE.**

Mit 441, darunter 169 neuen, in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Velinpap geh. Preis 2 Thlr. 12 Ggr.

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Der theoretische Theil der Pharmacie erfreut sich der umfassendsten und gründlichsten Behandlung von Seiten der ersten Gelehrten unsers Faches. Dagegen ist der rein practische Theil, der sich mit der technischen Ausführung der Arbeiten und Construction der Apparate befasst, bis jetzt sehr stiefmütterlich behandelt worden. Wenn Jemand sich eine neue Presse, einen Dampfapparat, einen Glühofen anschaffen will, so sieht er sich vergeblich nach passender Anleitung in den Werken über Pharmacie um. Das eben angekündigte Werk soll diese Lücke, mit Beiseitesetzung jeder theoretischen Entwickelung, auszufüllen suchen.

Eine besondere Vorliebe für mechanische Constructionen, die ich schon durch manche allgemein eingeführte Apparate bewiesen zu haben glaube, hat mich veranlasst, diesem Zweige seit vielen Jahren meine besondere Aufmerksamkeit zu schenken. Zeichnungen, nach Maassstab, dienen zur Erläuterung und Anweisung für die Handwerker, die man mit der Anfertigung beauftragt. Der Verleger hat keine Kosten gescheut, die Holzschnitte in derselben Vollendung, wie sie viele seiner Verlagswerke zieren, anfertigen zu lassen.

Der Plan des Werkes umfasst die Einrichtung der verschiedenen Localitäten des ganzen Geschäftes, der Apotheke, des Laboratoriums, der Stosskammer, Materialkammer, des Flaschenkellers, Kräuterbodens und Trockenofens. Die in jedem Raume gebräuchlichen Apparate und Instrumente werden in besonderen Capiteln abgehandelt. So umfasst ein grosses Capitel den Dampfapparat mit allem Zubehör. Die Constructionen sind durch Zeichnungen, welche das Innere des Ofens zeigen, so anschaulich gemacht, dass Maurer und Schlosser sicher darnach arbeiten können. Ein Dampfkessel mit gespannten Dämpfen ist ebenfalls in diesem Capitel beschrieben. Ein anderes Capitel umfasst die Extractionen; es werden darin die Extractpresse, die Real'sche Presse, der Deplacirungsapparat, der Aetherextractionsapparat und die Rührmaschine genau beschrieben. Ein grosses Capitel beschreibt alle Arten von Pressen, nebst practischer Anleitung zu deren Construction. Ein anderes Capitel umfasst die Glühoperationen, mit allen Arten natürlichen und künstlichen Gebläses, den Blasebalg, das Ventilatorgebläse, den Flammofen und die Behandlung derselben.

In kleinern Capiteln wird vom Filtriren, von Bohren in Glas, von der Behandlung der Glasröhren, von Gasentwickelung und Absorption, vom Instandhalten und Prüfen der Wagen und Gewichte, vom Binden, von der Bestimmung des specifischen Gewichtes, von den Kitten, von Destillationen, von Pipetten, Spritzflaschen, vom Schiessen der Flaschen, von luftdichten Verbindungen aller Art, vom Heber und ähnlichen practischen Dingen gehandelt.

Unter den Werkzeugen sind unter anderen auch die von mir erfundenen Kräuterschneidemesser mit kreisrunden Klingen, das Wurzelmesser mit Selbstfortschiebung, das Pulverstossen mit Luftsiebung, und ähnliche beschrieben.

Den Schluss machen zwei grosse Capitel über Receptirkunst und Geschäftsführung. Die Behandlung ist ganz nach eigenem Plane und eigenen Erfahrungen. Die neue Auflage ist um 169 Zeichnungen, sowie um mehrere ganz neue Capitel vermehrt.

Dr. Mohr.

Für den Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig befindet sich unter der Presse und wird binnen Kurzem erscheinen:

# Lehrbuch der Titrirmethode

von

## Dr. Friedrich Mohr.

gr. 8. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Die Bedeutung, welche die Titrirmethode für die analytische und theoretische Chemie sich errungen hat und in noch höherem Grade sich erringen wird, kann nicht mehr in Frage gestellt werden. Durch Abkürzung der zu einer Analyse erforderlichen Zeit verdoppelt sie die Hände und die Zeit, und erlaubt die exacte Wissenschaft der Chemie in solchen Nachbarwissenschaften (Physiologie und Pathologie) praktisch anzuwenden, welche bis jetzt davor zurückgeschreckt waren. Bedenkt man, was der Kugelapparat von Liebig der organischen Chemie in kurzer Zeit für Dienste geleistet hat, so dürfte es nicht zweifelhaft bleiben, was das ganze Gebiet der Chemie von einer Umgestaltung der Methode zu erwarten hat.

Der Verfasser hat sich seit mehreren Jahren unausgesetzt mit der Vervollkommnung der Methoden beschäftigt und zunächst seine Sorgfalt der äussersten Verbesserung der Instrumente zugewendet. Diese haben denn auch einen solchen Grad von Schärfe erlangt, dass die Maassanalyse in Genauigkeit und Bestimmtheit mit der gewöhnlichen Gewichtsanalyse wetteifert. Das hier angekündigte Lehrbuch beginnt mit der Beschreibung der Instrumente, ihrer Handhabung, und der Richtigstellung der Flüssigkeiten, wobei die Xylographie ihre wesentlichen Dienste geleistet hat. Es folgen dann die Methoden selbst in grosse Gruppen geordnet. Die erste Abtheilung heisst Gay-Lussac und umfasst die Alkalimetrie. Es fallen hierin alle Operationen, welche sich auf Sättigungserscheinungen gründen, und ausser dem Bekanrten die Bestimmung der Erden, des Ammoniaks, der Schwefelsäure in Verbindungen, der ausgeathmeten Kohlensäure, der Aetherarten, der Mörtel, Mergel, Säuren. Die zweite Abtheilung heisst Marguerite oder Chamaeleon minerale, und umfasst alle Operationen, welche durch Anwendung des übermangansauren Kalis beendigt werden. Sie enthält die Eisenanalyse, Kupferbestimmung, Zuckerbestimmung, Braunsteinanalyse und die meisten durch die Wirkung oxydabler Körper bewirkten Zersetzungen.

Zwei andere Abtheilungen werden die erlauchten Namen Justus Liebig und Robert Bunsen tragen; über deren Inhalt wird sich jeder Fachgenosse bald eine Meinung bilden.

Den Schluss machen die von mir eingeführten Berechnungstabellen und eine Abhandlung über Prüfung und Herstellung der Instrumente selbst. Ich kann anführen, dass es mir gelungen ist, eine Maschine zu construiren, um regelmässig sich verengende Röhren in gleiche Volumina zu theilen. Dadurch wird aus den Instrumenten ein allgemeiner Fehler beseitigt, womit sie bis jetzt behaftet waren, dass nämlich die abgelesenen Längen von 10 Cubikcentimetern immer nur in gleiche Theile eingetheilt wurden. Die einzelnen Zehntel Cubikcentimeter sind jetzt unter sich eben so proportional, wie die ganzen abgelesenen Längen von 10 Cubikcentimetern.

Der Prüfstein einer Methode ist die Anwendung derselben auf bekannt-Gewichte reiner Substanzen. Diese Arbeiten erfordern ungemein viel Zeit. Eine nicht durch Resultate belegte Methode muss als nicht vorhanden angee sehen werden.

Die Vollendung der ganzen Arbeit dürfte demnach noch längere Zeit in Anspruch nehmen, wenn auch zwei Abtheilungen in Kurzem erscheinen werden.

Coblenz, im Juni 1855.

Dr. Mohr.

Helene Tschacher
Buchbindemeisterin
D-84048 Ebrantshausen
Telefon 08751-9990

Helene Tschacher
Buchbindemeisterin
D-84048 Ebrantshaus
Telefon 08751-9990

Helene Tschacher
Buchbindemeisterin
D-84048 Ebrantshausen
Telefon 08751-9990

Helene Tschacher
Buchbindemeisterin
D-84048 Ebrantshausen
Telefon 08751-9990

Bayerische StaatsBibliothek

Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Kolbe, Hermann,

Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie

Bd.: 1

Braunschweig 1854

BHS II I 61-1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10707850-5